# ÖSTERREICHISCHE BOTANISCHE ZEITSCHRIFT

Herausgegeben von

Professor Dr. Richard Wettstein
Wien

Unter redaktioneller Mitarbeit von

Prof. Dr. Erwin Janchen und Prof. Dr. Gustav Klein Wien Wien

> Band LXXVIII, Erstes Heft Mit 11 Textabbildungen (Ausgegeben am 31. Januar 1929)



Wien Verlag von Julius Springer 1929

> Preis: S 16,30 RM 9,80

78. Band	Inhaltsverzeichnis 1.	Heft
	e Fortpflanzung von Caulerpa prolifera. (Mit	
der Alkaloide in de	nleitner Hermann, Der mikrochemische Nachweis r Pflanze. IX. Der Nachweis der "Solanaceen- extabbildungen)	
	ik des mikrochemischen Nachweises der Alkaloide	
	räge zur Kenntnis der Burmanniacee Apterianhart. (Mit 2 Textabbildungen)	
Linsbauer Karl, Fortse	chritte der pflanzlichen Reizphysiologie	81
Besprechungen		94
Keller P., Pollenana und ihre florengesch remarques relatives serpentiniques. — Pflanzenuntersuchun pflanzengeographisch	alytische Untersuchungen an Schweizer Mooren nichtliche Deutung. — Novak Fr. A., Quelques au problème de la végétation sur les terrains Rosenthaler L., Grundzüge der chemischen ag. — Rübel E., Ergebnisse der Internationalen hen Exkursion durch Schweden und Norwegen E., Die Botanische Abteilung im Heimatmuseum.	
Akademien, Botanische Akademie der Wisse	e Gesellschaften, Vereine, Kongresse uswenschaften in Wien.	96
Botanische Sammlunge Neuere Exsikkatenw	en, Museen, Institute usw	96
Personalnachrichten		96

# Die "Österreichische Botanische Zeitschrift"

erscheint in einem Gesamtumfang von jährlich etwa 24 Bogen, in 4 einzeln berechneten Heften.

Zuschriften, welche den Bezug der Zeitschrift oder sonstige Verlagsangelegenheiten betreffen, sowie erledigte Korrekturen sind an den Verlag Julius Springer, Wien I, Schottengasse 4, zu richten; Manuskriptsendungen an den Herausgeber oder an die Schriftleitung der Österreichischen Botanischen Zeitschrift, Wien III, Rennweg 14.

Die Verfasser erhalten 50 Sonderabdrucke ihrer Arbeit kostenfrei. Über die Freiexemplare hinaus bestellte Exemplare werden berechnet. Die Herren Mitarbeiter werden jedoch in ihrem eigenen Interesse ersucht, die Kosten vorher vom Verlag zu erfragen.

Verlag Julius Springer

# Die Fortpflanzung von Caulerpa prolifera

Von

#### Bruno Schussnig (Wien)

(Mit 1 Textabbildung)

In einer in der Planta (5. Band, 4. Heft, 1928) kürzlich erschienenen Mitteilung berichtete R. Dostal über eigentümliche Bildungen an der Oberfläche von Caulerpa prolifera, die er als Gametangien anspricht. Besagte Bildungen stellte Dostal im September vorigen Jahres an der Biologischen Station von Villefranche fest und beschrieb sie als "längliche Papillen..., die immer auch eine bestimmte Protoplasmaumlagerung aufwiesen". "Diese vom übrigen Hohlraum der Zelle nicht abgegliederten Papillen entleerten ihren Inhalt samt bedeutenden Gallertmassen normal immer nachts." In dieser entleerten Gallertmasse zeichnet Dostal auch einige kleine Zellen hinein, die den Eindruck von Schwärmern machen und Verfasser vermutet daher, daß es sich um Gametangien handle. Zu einem sicheren Ergebnis kommt er aber nicht.

Gleich von Anbeginn meiner Siphoneenuntersuchungen an der Zoologischen Station in Neapel machte ich es mir zur Aufgabe, dieser Frage mein besonderes Augenmerk zu schenken. Als dann die Arbeit von Dostal erschien, nahm mein Vorhaben eine um so konkretere Form an, obzwar mir Einiges in der Veröffentlichung Dostals nicht ganz einwandfrei vorkam. Ich wartete daher den Herbst ab und behielt den nächsten Standort, im Hafen der Villa Rendell, im Auge, bis jene Erscheinungen am Laub von Caulerpa auftraten, die Dostal beschreibt. Anfangs Oktober traten diese Veränderungen auch auf und ich will hier ganz kurz über den Verlauf der Dinge berichten, die mit der Deutung Dostals nicht ganz in Übereinstimmung stehen. Die Beschreibung der Vorgänge im Innern des Blattes sowie die zytologischen Veränderungen darin behalte ich mir für eine demnächst folgende Publikation vor.

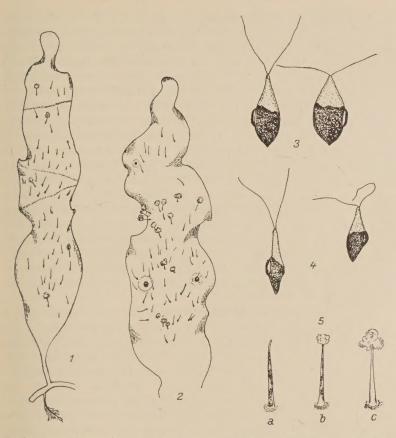
Ich will gleich vorausschicken, daß die schwärmerartigen Zellen, die Dostal in seiner Abb. 3 wiedergibt, durchaus richtig beobachtet sind, denn Caulerpa bildet Schwärmer in ganz ungeheuren Mengen. Der Ort ihrer Entstehung sind aber nicht die papillenartigen Bildungen, die Dostal zum ersten Male beschrieben und für Gametangien gehalten hat, sondern die Schwärmer werden im Innern des Blattes gebildet.

Der Vorgang spielt sich im Leben folgendermaßen ab. Die Caulerpa-Blätter werden im Herbst bedeutend größer als sie im Frühjahr sind. Außerdem zeigen sie eine stärkere schraubige Krümmung der Blattfläche, eine Erscheinung, die zwar an der Frühjahrsform auch mitunter zu beobachten ist, an der Herbstform aber ganz besonders stark ausgeprägt ist. Die sterilen Blätter sind auch jetzt gleichmäßig grün gefärbt. An einigen solchen sieht man oft eine sehr schön ausgebildete "Mittelrippe", die darin besteht, daß in der Längsachse des Blattes zarte Streifen verlaufen, die abwechselnd dunkler und heller grün gefärbt sind.

Ganz anders sehen dagegen die fertilen Blätter aus. Das deutlichste Anzeichen für den fertilen Zustand der Caulerpa-Blätter ist die ungleichmäßige Verteilung der grünen Farbe. Das Blatt bekommt ein geflecktes Aussehen, welches ich etwa mit dem panaschiertem Blatt von Aucuba japonica vergleichen möchte. Es wechseln also Stellen von dunkelgrüner Farbe mit solchen ab, die heller gefärbt sind, ja sogar mit solchen, die ganz gelb sind, weil an diesen letzteren Stellen der Inhalt entweder in die dunklen Flecken gewandert ist oder weil er überhaupt schon ausgetreten ist. Charakteristisch sind auch scharfumgrenzte, kreisförmige gelbe Stellen, die im Zentrum einen dunkelgrünen Fleck führen. Ich werde weiter unten auf die Bedeutung dieser Bildungen zurückkommen. Da nun der Inhalt solcher Blätter nach und nach entleert wird, werden solche Blätter immer gelber, weil nur die Membran und die Balken übrig bleiben. Natürlich gibt es zwischen diesen beiden Extremen alle möglichen Übergänge.

Während also Dostal namentlich die stark vergilbten Blätter, auf denen die gleich zu besprechenden Papillen am deutlichsten sichtbar sind, für den eigentlichen fertilen Zustand hält, verhält sich die Sache so, daß gerade die dunkelgrünen, gefleckten Blätter sich im Schwärmzustand befinden. Dies erklärt auch den Irrtum Dostals, der die Schwärmer an einer unrichtigen Stelle gesucht hat.

Das ist aber noch nicht alles. Für den fertilen Zustand sind ferner jene Bildungen charakteristisch, die eben Dostál in der vorerwähnten Arbeit ganz richtig beschrieben und abgebildet hat. Allerdings hat Dostál nur das Endstadium dieser Papillen gesehen und will ich daher hier die Entwicklung schildern. Zur Zeit, als das Blatt in den fertilen Zustand übergeht und die soeben beschriebenen Veränderungen in der Verteilung des grünen Inhaltes zeigt, treten an der Oberfläche des Blattes, entweder auf beiden Blattflächen oder hauptsächlich nur auf einer derselben, kurze, grüngefärbte, spitz zulaufende Härchen oder Papillen auf. Diese sind vornehmlich auf die Mitte der Lamina beschränkt und so gestellt, daß sie mit ihrem spitzen Ende gegen das apikale Ende des Blattes gerichtet sind. Ihre Orientierung ist im allgemeinen so, daß die Längsachse der Papille ungefähr parallel mit der Längsachse des Blattes



Caulerpa prolifera. — Fig. 1 und 2, zwei fertile Blätter mit Entleerungspapillen. Bei Fig. 1 sind die meisten Papillen noch geschlossen, bei Fig. 2 haben zahlreiche schon den apikalen Gallertpfropf. — Fig. 3 und 4 Schwärmer. Der Größenunterschied zwischen Fig. 3 und 4 ist in der Zeichnung etwas zu stark übertrieben ausgefallen; die in Fig. 3 abgebildeten Schwärmer hat man sich etwa ebenso lang wie die in Fig. 4 und daher auch entsprechend schmäler vorzustellen. — Fig. 5. Detailbilder von Entleerungspapillen. Bei a noch im geschlossenen Zustand, bei b und e aufeinander folgende Stadien der Köpfchen- (Gallertpfropf-) Bildung. — Fig. 1 und 2  $1^1/4$ fach vergrößert, Fig. 5 5 fach vergrößert

verlauft. Gegen den Rand der Blätter, wie auch gegen Basis und Spitze, nimmt ihre Zahl ab (vgl. Fig. 1).

Zunächst sind diese Papillen grün gefärbt; ihr Inhalt, der mit dem Lumen des Blattes in ungehinderter Verbindung steht, ist, wie dies auch Dostál ganz richtig angibt, nicht ganz gleichförmig verteilt. Man kann also im Inneren der Papille dunklere Stellen finden, die mit Chromatophoren erfüllt sind, und hellere, wo die Chromatophoren spärlicher sind oder gänzlich fehlen. Die Spitze der Papille ist zu dieser Zeit intakt, geschlossen (Fig. 5a). Später dann, wenn das fertile Blatt immer gefleckter wird und die Zahl der gelben Flecken immer mehr zunimmt, sieht man, daß an der Spitze dieser Papillen ein winzig kleiner, unregelmäßig geformter Kopf entsteht (Fig. 5b). Dieser Kopf wird immer größer, seine Oberfläche wird immer unregelmäßiger, lobos, und zeigt eine gelblichweiße Farbe. Die Papille, die als Stiel dieses Köpfchens erscheint, ist dann ebenfalls entfärbt, weil der Inhalt ausgetreten ist, bzw. weil das Lumen der Papille mit derselben Substanz erfüllt erscheint, welche das terminale Köpfchen bildet (Fig. 5c). Wenn man ein solches Köpfchen unter dem Deckglas zerdrückt, so gewahrt man eine eigentümliche Struktur der Köpfchenmasse. Sie zeigt einerseits eine radiale Streifung, die von der Spitze der Papille ausgeht; anderseits eine konzentrische Schichtung, wie dies am schönsten in der Abbildung 3 von Dostal nachzusehen ist. In dieser Masse liegen gewöhnlich zahlreiche Schwärmer eingebettet und das war wohl der Grund für die irrtümliche Auffassung Dostals, der diese Papillen vermutungsweise als Gametangien angesprochen hat.

Die Sache verhält sich in Wirklichkeit anders. Die Papillen dienen nur der Entleerung der Schwärmer und während des Entleerungsprozesses und speziell auch nach demselben, tritt aus dem Innern des Blattes eine gallertige Substanz aus, welche das Lumen der Papille ausfüllt und außerdem aus der geöffneten Spitze austritt und dort zu unregelmäßigen Klumpen, eben den früher beschriebenen "Köpfchen", erstarrt. Es handelt sich um prinzipiell dieselbe Erscheinung, die immer wieder auftritt, wenn man ein Blatt oder einen Stiel von Caulerpa verletzt. Es tritt sofort eine gelblich-weiße, gallertige Masse heraus, die als Wundverschluß funktioniert. Es handelt sich also auch in diesem speziellen Falle um eine Art "Kallusbildung", wie man dies bei den höheren Pflanzen sagen würde. Mit der Bildung der Schwärmer selbst haben diese Papillen direkt nichts zu tun.

An dieser Stelle möchte ich noch jener gelben Flecke Erwähnung tun, die ich früher schon anführte und die mit dem Entleerungsvorgang der Schwärmer zum Teil auch im Zusammenhang stehen (Fig. 2). Diese Flecken sind scharf umschriebene, kreisrunde, inhaltsleere Stellen des Blattes, von ungefähr 2 bis 3 mm Durchmesser. Im Zentrum dieser scheibenförmigen Flecken befindet sich eine wulstförmige Verdickung, die tief grün gefärbt erscheint. Rund herum, aber auch am Rande des Wulstes, können Papillen stehen. Die Oberfläche des Wulstes ist ganz unregelmäßig und besteht eigentlich aus mehreren, miteinander verwachsenen, rundlichen Papillen, die höchstens ein Fünftel Millimeter über die Oberfläche des

Blattes hervorragen. Das sind Stellen, an denen auch die Schwärmer austreten können. Hier wird also direkt eine Öffnung in der Membran des Blattes erzeugt, durch welche die Schwärmer austreten können. Die wulstförmige Verdickung ist nichts anderes als eine Kallusbildung, die nur deswegen grün erscheint, weil beim raschen Erstarren der Kallussubstanz, Chromatophoren und eventuell Schwärmer eingeschlossen werden. Der gelbe Hof entsteht dadurch, daß an der betreffenden Stelle der Inhalt des Blattes eben ausgetreten oder in den Wulst eingewandert ist. Doch scheint dieser Vorgang nicht die Norm darzustellen und es kommt mir so vor, als wenn diese soeben beschriebenen Stellen auch infolge von Verletzungen durch Nematoden entstehen könnten, also mit dem Entleerungsvorgang der Schwärmer nicht in unbedingtem, kausalem Zusammenhange stehen müßten.

Kausal bedingt ist dagegen das Auftreten der Papillen, über deren Bedeutung ich hier noch ein paar Worte sagen will. Es ist jedenfalls sehr auffallend, daß solche Papillen nur zur Zeit der Fertilisierung des Blattes auftreten und mit dem Entleerungsvorgang in engstem Zusammenhang stehen. Als Gametangien oder, allgemeiner ausgedrückt, als sporogene Organe, kann man sie, wie ich gezeigt habe, nicht ansprechen. Ihre Notwendigkeit als Entleerungsorgane anzunehmen, wäre unlogisch, weil der Entleerungsvorgang auch mittels einfacher Öffnungen in der Membran sich abspielen könnte, wie das mitunter auch zu geschehen pflegt. Eine Gefährdung des osmotischen Gleichgewichtes wäre durch solche Öffnungen kaum zu erwarten, weil, wie wir wissen, jede Öffnung sofort mittels einer Kallussubstanz verstopft wird.

Ich kann mir daher das Auftreten dieser Entleerungspapillen nur unter der Annahme sinngemäß erklären, daß sie rudimentäre Organe sind, die im Augenblick der Fertilisierung zum Vorschein treten, während sie im vegetativen Zustand gänzlich fehlen. Das Auftreten von für das vegetative Stadium funktionslos gewordenen Organen zur Zeit der Fortpflanzung ist eine Erscheinung, die im Bereiche der Thallophyten immer wieder wahrgenommen werden kann und ich habe gerade auf dieses Problem in mehreren Aufsätzen der letzten Zeit ganz besonders hingewiesen. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß dieser Zusammenhang einmal besteht und wir müssen mit dieser Tatsache ebenso rechnen, wie mit vielen anderen, die eine Erklärung nur in ihrer phylogenetischen Bedingtheit finden.

Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, fasse ich die Entleerungspapillen als Seitenästchen auf, etwa wie die Fiederästchen einer Bryopsis. Daß der verzweigte Typus der Meeresalgen der primäre ist, kann nicht angezweifelt werden, weil die Verzweigung nichts anderes ist, als der Ausdruck eines Bedürfnisses nach Vergrößerung der Oberfläche. Die zur Zeit der Fertilisierung des Caulerpa-Blattes auftretenden Härchen

oder Papillen fasse ich daher als die Reste von Seitenästen auf, die bei den Vorfahren der Gattung Caulerpa vorhanden gewesen sein müssen. Mithin ist der Typus Caulerpa etwa so entstanden zu denken, daß der Hauptschlauch sich allmählich verbreitert hat und so die Gesamtaufgabe der Assimilation übernommen hat. Die Seitenästchen sind allmählich verschwunden. Dieser Vorgang ist durchaus plausibel, weil wir an einer ganz anderen Stelle des Algenreiches, nämlich bei der Gattung Griffithsia, eine ganz analoge Erscheinung verfolgen können. Hier sind auch die Hauptsprosse erstarkt und die seitlichen Wirteläste während der vegetativen Periode vollkommen verschwunden. Letztere treten nur zur Zeit der Fortpflanzung auf, als Träger von Tetrasporen, Carpogonien und Spermatangien\*. Das erwähne ich hier nur um zu zeigen, daß meine Deutung durchaus Grund und Boden hat.

Ich möchte mir daher erlauben, einen sehr gewagten, weil weit hergeholten Vergleich anzustellen und sagen, daß das "Blatt" von Caulerpa etwa mit einem "Phyllokladium" zu vergleichen ist, an dem die ursprünglich vorhandenen Seitenästchen nur im Momente der Fortpflanzung in Erscheinung treten; letzteres etwa so, wie an den Achsenteilen einer Opuntia-Blüte die Rudimente der Hochblätter wieder manifest werden. Nur unter Zuhilfenahme einer solchen Interpretierung lassen sich die Entleerungspapillen von Caulerpa logisch erklären.

Die Schwärmer werden im Lumen des Blattes erzeugt: darin stimmt also Caulerpa mit den übrigen primitiveren Siphonalen überein. Die dunkelgrünen Stellen des fertilen Blattes zeigen den Ort ihrer Bildung an. Man kann sie auch dort, wenn man das Blatt unter dem Mikroskop stark durchleuchtet, sehr lebhaft hin- und herschießen sehen. Die früher beschriebenen Veränderungen in der Färbung und Verteilung der Farbe im Blatt hängt also mit den Veränderungen des lebenden Inhaltes zusammen, die zur Zeit der Fertilisierung sich abspielen, Ähnliche Erscheinungen kennen wir auch bei anderen Siphoneen. Ich erinnere bloß an die charakteristischen Veränderungen in den Fiederästchen von Bryopsis und Valonia sowie an jene Erscheinungen, die ich kürzlich in den sporogenen Zellen von Cladophora-Arten beschrieben habe. Es ist mir daher unverständlich, wie eine so offenkundige Erscheinung 119 Jahre lang — so lange ist es nämlich seit der Erstbeschreibung der Gattung Caulerpa her — der Beobachtung entgehen konnte, zumal die Zahl der Forscher, die sich aus den verschiedensten Gründen mit Caulerpa beschäftigten, nicht gerade gering ist!

Die Schwärmer treten in den Morgenstunden in riesigen Mengen aus dem Blatte heraus, so daß das Wasser, in welchem solche sporende

<sup>\*</sup> Auch bei *Halimeda Tuna*, um ein näherliegendes Beispiel zu erwähnen, tritt bei der Bildung der Sporangien eine primitivere Verzweigung der Tragäste auf, als die der im Thallus verflochtenen Schläuche!

Exemplare gehalten werden, dunkelgrün gefärbt erscheint. Die Schwärmer selbst sind ungefähr  $4^{1}/_{2}$  bis  $5 \mu$  lang und zeigen eine sehr charakteristische Gestalt (vgl. Fig. 3 und 4). Das Vorderende ist stark verschmälert und manchmal fast wie ein Pseudopodium ausgezogen. Doch dieser Fall gehört nicht zur Norm und ist auch nicht beständig, da die freien Schwärmer etwas metabol sind. Im hinteren Teil des Schwärmers liegt ein Chromatophor von schalenförmiger Gestalt und, so viel ich sehen konnte, auch ein Stärkekorn. Ein Pyrenoid fehlt. Wie aus der beigegebenen Abbildung (Fig. 3 und 4) ersichtlich ist, führen die Schwärmer zwei gleichlange Geißeln, die man mitunter schon im Leben, bei entsprechender Abblendung, wahrnehmen kann. Bei Fixierung mit Jodjodkali sieht man, daß sie verhältnismäßig dick sind. Sie sind ungefähr 10 bis 12 µ lang. Wenn der Schwärmer ruhiger wird, verkleben die Geißeln oft miteinander, so daß eine einzige Geißel vorgetäuscht werden kann. Ich habe bisher zwei verschiedene Arten dieser Schwärmer beobachten können, die in der Größe voneinander abweichen. Die einen sind schlanker, der Chromatophor ragt ein wenig aus der Körperkontur heraus und das Vorderende ist stark schnabelartig ausgezogen. Die anderen (Fig. 3) sind breiter, plumper, mit einem kürzeren Vorderende und einem zugespitzten Hinterende. In beiden ist der Augenfleck sehr deutlich, groß, langgestreckt, mit einem deutlichen Linsenteil (Fig. 3 und 4). Er ragt im allgemeinen ziemlich stark über die Körperoberfläche heraus. Auch in der Bewegung konnte ich einen kleinen Unterschied wahrnehmen, indem die schlanken Schwärmer recht schnell herumschießen, oft sich mit den Geißeln festsetzen und dann sich wie toll im Kreise herumdrehen. Die breiteren Schwärmer zeigen dagegen ein etwas langsameres Tempo. Die Art der Bewegung ist jedoch dieselbe. Daraus würde man schließen, daß es sich um Anisogameten handeln könnte. Meine bisherigen Erfahrungen an anderen Siphoneen mahnen mich jedoch zur Vorsicht, weil ich gesehen habe, daß eine Größendifferenz der Schwärmer nicht unbedingt der Ausdruck für eine sexuelle Differenzierung sein muß. Ja, es müssen nicht einmal Gameten sein. Diese Erfahrung zusammen mit dem bisherigen Fehlen von Kopulationsstadien zwingen mich dazu, die Frage nach der Eigenschaft dieser Schwärmer noch offen zu lassen. Rein gefühlsmäßig allerdings glaube ich selbst, daß es Gameten sind. Ich hoffe diese Frage auf Grund von Standortskulturen aufzuklären, wozu es noch einige Zeit braucht. Trotzdem glaubte ich den Tatbestand gleich bekanntgeben zu sollen, weil er die Lösung einer Frage bringt, die lang genug erwartet wurde.

Neapel, Zoologische Station, am 6. Oktober 1928.

Während des Druckes der vorliegenden Mitteilung (nach Durchführung der ersten Korrektur) wurde ich durch Herrn Prof. Doktor E. Janchen auf eine anfangs Oktober d. J. in den Comptes rendus de l'Académie der Sciences in Paris\* erschienene Mitteilung von R. Dostál aufmerksam gemacht, die im wesentlichen dieselben Tatsachen enthält wie meine oben angeführten Befunde. Die Mitteilung Dostals ist sehr knapp gehalten, so daß abzuwarten ist, was er in seiner angekündigten ausführlicheren Abhandlung bringen wird. Jedenfalls ist es sehr erfreulich, daß die Tatsache des Vorkommens von Schwärmern als solche, an zwei verschiedenen Stellen und ganz unabhängig von einander festgestellt wurde. Dies ist umso wertvoller, als man ja vielfach schon darauf gefaßt war, Caulerpa für vollständig apospor zu halten. Ich glaube daher, daß auch noch nach Kenntnis der kurzen Mitteilung Dostáls der vorliegende Aufsatz von mir nicht überflüssig ist, denn er wird zumindest dazu beitragen können, die eventuell zu erwartende Skepsis um so wirksamer zu zerstreuen.

<sup>\*</sup> Band 187, Seite 569, Sitzung vom 1. Oktober 1928.

## Der mikrochemische Nachweis der Alkaloide in der Pflanze

IX. Der Nachweis der "Solanaceenalkaloide"

Von

Gustav Klein und Hermann Sonnleitner (Wien)

(Mit 8 Textabbildungen)

#### Atropin, Hyoscyamin und Scopolamin

Die drei typischen Solanaceenalkaloide Atropin, Hyoscyamin und Scopolamin sind wie wenige andere mit der Geschichte der Pharmakologie verknüpft. Ihr chemischer Aufbau ist besonders durch Will-STÄTTERS Arbeiten wohl bekannt. Zahlreiche Arbeiten beschäftigten sich mit der Darstellung der Basen aus der Pflanze und der Aufklärung ihrer analytischen Eigenschaften. Auch auf mikrochemischem Gebiete liegt eine ziemlich reichliche Literatur vor. In allen Fällen aber, wo man überhaupt daran ging, auf mikrochemischem Wege die Alkaloide in der Pflanze zu untersuchen, oder sie sogar in ihrem Wandel zu verfolgen, begnügte man sich damit, die Lokalisation und annähernd auch die Mengenverteilung der Gesamtalkaloide mit allgemeinen Alkaloidreagentien zu erforschen. Da nun aber makrochemisch noch neben diesen drei Hauptalkaloiden auch eine Reihe von Nebenalkaloiden, die freilich meist in weit geringeren Mengen vorkommen, gefunden wurde, so läßt sich, bei Anwendung allgemeiner Alkaloidreagentien, gar nichts über das interessante, spezifische Vorkommen der einzelnen Alkaloide aussagen.

Freilich zeigen schon die Konstitutionsformeln der drei Alkaloide, daß infolge der nahen chemischen Verwandtschaft eine Trennung durch eindeutige, spezifische Reaktionen von vornherein auf Schwierigkeiten stoßen wird, wie sich solche bei konstitutiv nahestehenden Verbindungen ja überall in unangenehmer Weise bemerkbar machen.

Hier wurde der Versuch gemacht, einen mikrochemisch möglichst gut definierten, spezifischen Nachweis der drei Alkaloide und ihrer Spaltprodukte in der Pflanze zu erbringen. Denn abgesehen von dem physiologischen Interesse, die Verteilung und den Wandel der Alkaloide in der Pflanze zu untersuchen, interessierte auch die Frage, ob sich vielleicht Vorstufen der Alkaloide in freier Form in der Pflanze vorfänden und welche Rolle die chemischen Spaltprodukte Tropin, Scopolin und Tropasäure dabei spielten. Weiters konnte man versuchen, auf mikrochemischem Wege die Frage zu lösen, ob denn Atropin überhaupt in der Pflanze vorkommt und ob es, wenn es sich wirklich auffinden läßt, nicht erst postmortal durch die autolytische Tätigkeit der Fermente aus dem Hyoscyamin racemisiert würde. Da es ja die racemische Form des Hyoscyamins ist, bildet es sich sehr leicht zum Großteil, wenn nicht überhaupt zur Gänze, bei der makrochemischen Isolierung aus der Pflanze aus Hyoscyamin.

Atropin und Hyoscyamin sind zwei optisch isomere Körper. Wie ihre Konstitutionsformel:

zeigt, lassen sich beide Körper in zwei Bestandteile zerlegen, in einen basischen und in einen sauren. Hyoscyamin liefert Tropin und Tropasäure, Atropin gibt bei entsprechendem Abbau i-Tropin und i-Tropasäure. Atropin ist also die racemische Form des Hyoscyamins. Nicht vielmehr unterscheidet sich von beiden Körpern das Scopolamin:

Nur im basischen Anteile, dem Scopin, bzw. im isomerisierten Scopolin, weicht es durch die höhere Oxydationsstufe von den zwei an-

deren Alkaloiden ab, während der saure Bestandteil, die Tropasäure, gleich ist.

Um nun wenigstens einigermaßen an die Beantwortung dieser Fragen gehen zu können, wurde zuerst ein eindeutiger Nachweis der reinen Alkaloide und ihrer Spaltprodukte einzeln und nebeneinander versucht. Es wurden dabei zunächst die in der Literatur angegebenen Reaktionen überprüft und sofern sich in der Literatur keine Angaben vorfanden, neue Reaktionen gesucht.

#### I. Atropin

Die Reaktionen wurden mit wässeriger Atropinsulfatlösung oder gegebenenfalls auch mit einem Körnchen fester Substanz durchgeführt.

Quecksilberchlorid 1:10 (BAUER¹) bewährte sich für wässerige Atropinsulfatlösung 1:100 weder makro- noch mikrochemisch. Auch Zusatz von Alkohol und Kochen konnte keinen Niederschlag hervorbringen.

Kaliumferrocyanid +2% Salzsäure (Behrens-Kley, S. 216) gab mit einem Körnchen Atropinsulfat sofort Tröpfchenfällung. Nach kurzer Zeit bildeten sieh Kristallplattenbüschel und Drusen. Die Empfindlichkeit reichte nur bis zur Verdünnung 1:100 (die Erfassungsgrenze war ein Milligramm Atropinsulfat im Mikrotropfen = 1/20 ccm) und auch da war nur mehr größtenteils Körnchenfällung vorhanden. Kaliumferrocyanid allein gab auch in Verdünnung 1:100 mit Atropinsulfat keine Fällung mehr. Es war also Empfindlichkeitsgrenze wie Erfassungsgrenze sehr gering.

Platinehlorwasserstoffsäure + Natriumjodid (Behrens-Kley², S. 217) gab bei einer Verdünnung von 1:100 mit Atropinsulfat sofort einen reichlichen, amorphen Niederschlag. Die Erfassungsgrenze der Reaktion lag bei 10  $\gamma$ , doch war dabei zu achten, daß keine Verwechslung mit dem Reagens auftrat, welches sehr leicht allein schwarze, flockige Trübungen gab.

Goldchlorid 5% (Behrens-Kley,² S. 217, Molle,³ S. 8, Bauer²) reagierte mit Atropinsulfat in Form von gelben Tröpfehen, die weder im Trockenen noch im feuchten Raum kristallinisch wurden. Erfassungsgrenze 10  $\gamma$ .

Goldchlorid 5% + Kaliumbromid 10% zeigte genau das gleiche Resultat, nur waren hier die Tröpfehen rotbraun gefärbt.

Platinchlorwasserstoffsäure 5% (Molle, <sup>3</sup> S. 8) reagierte mit einem Milligramm Atropinsulfat nicht, hingegen gab

Platin bromid 5% nach einem Tag im dunstgesättigten Raum gelbe Tröpfehen. Sofort trat aber auch keine Reaktion ein. Erfassungsgrenze  $10 \gamma$ .

Von Nitroreagenzien gab Pikrinsäure bis zur Verdünnung von 1:100 einen kleinkörnigen, gelben Niederschlag. Die Fällungen mit Dinitroa-Naphthol oder Trinitroresorein ließen sich, wenn sie überhaupt auftraten, nicht mit voller Sicherheit vom Reagens selbst unterscheiden.

Phosphormolybdänsäure 4% (A. de Wevre, S. 19 bis 22, Rosenthaler, S. 767) gab einen amorphen, gelblichen Niederschlag, der sich nicht zum Umkristallisieren bringen ließ. Erfassungsgrenze 5  $\gamma$ .

Kaliumquecksilberjodid (Zubereitung: Rosenthaler, S. 951) (Clautriau, S. 35, Rosenthaler, S. 767) lieferte mit Atropinsulfat gelbgrüne Tröpfehen. Erfassungsgrenze 20  $\gamma$ .

Kaliumwismutjodid (Zubereitung: Rosenthaler, S. 952) (SIMJensen 7) gab mit einer Atropinsulfatlösung 1: 100 sofort massenhaft amorphe Fällung, die sich nach einiger Zeit in feuchter Kammer zum Teil in besenförmige Kristalle umwandelte. Erfassungsgrenze 10  $\gamma$ .

5% Natriumperchlorat oder Perchlorsäure, die zu den all-

gemeinen Alkaloidreagentien gehören, erwiesen sich negativ.

Brombromkalium (Zubereitung: Rosenthaler, 5 S. 769) (SIMJensen, 7 Schmidt-Grafe) zeigte sich als gutes Mittel, Atropin nachzuweisen. In größeren Konzentrationen bildeten sich sofort massenhaft hellgelbe Nadeln und Plättchen, die sehr verschiedene Formen annehmen konnten. Die Reaktion zeigte 2,5  $\gamma$  noch sehr schön an. Ganz ähnlich verhielten sich Bromwasser und Bromdämpfe. Nur die Erfassungsgrenze war eine geringere (10  $\gamma$ ), außerdem waren die Kristalle etwas plumper. Für alle Bromfällungen ist charakteristisch, daß sich das Kristallprodukt nur ganz kurze Zeit hält. In dem Maße, wie das Brom abdiffundiert, verschwindet auch die Fällung wieder. Zu erwähnen ist, daß sich Bromwasserstoffsäure gegen eine Lösung von Atropinsulfat vollständig negativ verhielt.

Kalium cad mium jo did: bildete mit Atropinsulfat bis zur Verdünnung

1:100 sofort reichlich farblose Tröpfchen.

Reinecke-Salz 1 bis 5% (Rosenthaler L., S. S. 1) lieferte zuerst amorphe Fällung, die sich nach einiger Zeit im dunstgesättigten Raum in kleine Kristallbüschel umwandelte. Auch kleine, rötliche Drusen traten auf. Erfassungsgrenze 20  $\gamma$ .

Die besten Reaktionen mit Atropin ergaben Jodverbindungen, die

freies Jod in Lösung enthielten.

Jodjodkalium (A. DE WEVRE, S. 19 bis 22, und nach ihm eine Reihe anderer Autoren) gab mit Atropinsulfatlösung 1:100 sofort einen massenhaften, rotbraunen Niederschlag von Tröpfchen, aus denen sich sofort schöne, gelbbraune bis rotbraune Nadeln und Nadelbüschel zu entwickeln begannen. Nach einiger Zeit bildeten sich größere Nadelbüschel. Die Formenmannigfaltigkeit war ziemlich groß. Nach einem Tag Stehen im dunstgesättigten Raum fanden sich auch größere, grünbraune, unregelmäßige Formen, sowie Drusen vor. Bei Verdünnungen von 1:5000 bis 1:10000 fanden sich keine größeren Kristalle mehr vor, an Stelle der Nadelbüschel waren jetzt kleine, braune bis braungrüne Plättchen getreten. Erfassungsgrenze 1,25  $\gamma$ .

Jodlösung (Behrens-Kley, S. 217) rief bis zu Verdünnungen von  $1:40\,000$  nur amorphen, kleinkörnigen Niederschlag hervor, in dem sich nur mit starker Vergrößerung kleine Plättchen erkennen ließen. Erst bei Verdünnungen von  $1:50\,000$  traten schöne, scharf ausgebildete Stäbehen von braungrüner Farbe auf. Erfassungsgrenze  $0.5~\gamma$ .

Jodglyzerin unterschied sich nur insofern, daß die Kristalle des Reaktionsproduktes etwas größer wurden, die Erfassungsgrenze jedoch bedeutend, bis auf 5  $\nu$  sank.

Chlorzinkjod verhielt sich ganz ähnlich wie Jodjodkalium und Jodlösung. Auch hier bildeten sich Kristallbüschel, einzelne Nadeln und in größeren Verdünnungen Plättchen. Erfassungsgrenze  $0.5 \gamma$ .

Auch Jodchloralhydrat lieferte als Reaktionsprodukt kleine Stäbchen. Erfassungsgrenze lag aber schon bei 5  $\gamma$ . Viel empfindlicher reagierten dagegen wieder Joddämpfe (Barth,  $^{10}$  S. 25). Es traten zunächst lange, sehr dünne, dunkelbraune Nadeln auf, an denen dickere, kleine Prismen hafteten. Auch Formen, die mit Pfeilspitzen große Ähnlichkeit hatten, waren vertreten. Erfassungsgrenze  $^{1}/_{3}$   $\gamma$ .

Jodkalium + Wasserstoffsuperoxyd 3% (Behrens-Kley, S. 217, Eder, 11 S. 80) reagierte allein mit Atropinsulfat nicht. Erst auf Zusatz einer Spur von irgendeiner Säure zeigte sich sehr schöne Kristallfällung, die im Wesen der Fällung mit Jodjodkalium glich. Auch die Erfassungsgrenze war, abgesehen von ganz kleinen Schwankungen bei Verwendung der verschiedenen Säuren, die gleiche. Verwendet wurden 2% Salpetersäure, 4% Salzsäure, 2% Schwefelsäure, 5% Chromsäure, 2% Oxalsäure, 2% Weinsäure.

Jodkalium + Kaliumnitrit 2% (Behrens-Kley, 28, 217) zeigte bei gleicher Versuchsanstellung die gleichen Ergebnisse, nur verlief die Reaktion etwas rascher.

Eine ätherische Lösung von Antimontrijodid verhielt sich ganz ähnlich wie die übrigen Jodfällungen.

Als bestes Reagens auf Atropin und, wie sich später zeigen wird, auch auf Hyoscyamin und Scosaure behandelt, polamin konnte die Jodwasserstoffsäure (Dichte 80 fach vergrößert 1,7) gefunden werden. (Behrens-Kley, S. 218, verwendet sie in Kombination mit Jodkalium + Wasserstoffsuperoxyd.) Ein

wendet sie in Kombination mit Jodkalium + Wasserstoffsuperoxyd.) Ein Körnehen festes Atropinsulfat gab nach Zusatz von Jodwasserstoffsäure in einigen Sekunden die Kristallformen, wie sie Abb. 1 zeigt:

Die Kristalle besaßen herrliche Farben, Übergänge vom tiefsten Schwarz bis zum leuchtenden Rot. Oft irisierten sie auch sehr lebhaft. Es fanden sich nur gelegentlich einige Formen, die die sonst für das Hyoseyamin-Jodwasserstoffsäureprodukt charakteristischen Formen besaßen (Abb. 2). Kleine Übergänge in der Form der Kristalle werden sich bei Verwendung des gleichen Reagens auf die so nahe verwandten drei Alkaloide eben immer zeigen. Mit Atropinsulfatlösung 1:100 kam zunächst ein mächtiger Niederschlag von schwarzbraunen, öligen Tröpfehen, die sich aber nach kurzer Zeit in feuchter Kammer in Kristalle umwandelten. Bei dieser hohen Konzentration traten neben den obigen Kristallformen auch noch andere auf, und zwar Formen, die nur für Atropin allein charakteristisch waren. Sie bestanden oft in mächtigen, rotbraunen bis grünbraunen Kristallbüscheln oder Kristallplatten, die Ähnlichkeit mit der Jodjodkaliumfällung besaßen. Bei einer Verdünnung von I:20000 bildeten sich keine Kristallnadelbüschel mehr, es traten jetzt



hauptsächlich die typischen Einzelkriställchen, wie sie Abb. 1 zeigt, auf. Kristalle mit dreieck gem Umriß bildeten sich niemals. Die Reaktion gestattet es,  $^{1}/_{3}$   $\gamma$  Atropin im Mikrotropfen mit Sicherheit nachzuweisen. Später, beim Nachweis des Alkaloides in der Pflanze, zeigte sich, daß von der ziemlich großen Formenmannigfaltigkeit des Reaktionsproduktes immer nur die in der Abbildung gezeigten Formen auftraten, falls Atropin tatsächlich vorhanden war.

#### II. Hyoscyamin

Die Reaktionen wurden mit alkoholischer Hyoscyaminlösung durchgeführt.

Quecksilberchlorid 1:10 (BAUER, 1) gab mit Hyoscyamin in Verdünnung 1:100 sofort einen gelblichen, amorphen Niederschlag, der beim Erwärmen rotes Quecksilberoxyd ausfallen ließ. Erfassungsgrenze 0,1 mg.

Kaliumferrocyanid +2% Salzsäure ließ sich bei alkoholischer Hyoscyaminlösung nicht verwenden, weil durch den Alkohol das Kaliumferrocyanid gefällt wurde und das massenhaft auftretende Kristallprodukt jede andere Fällung undeutlich machte. Mit einem Körnchen von Hyoscyamin ließ es sich jedoch ganz gut zu einer Reaktion verwenden. Es entstanden zunächst Tröpfehen, in kurzer Zeit waren aber dann in feuchter Kammer Drusen und Kristallplattenbüschel vorhanden. Die Formen gestatteten keine Unterscheidung von den analogen Atropinformen.

Platinchlorwasserstoffsäure + Natriumjodid gab mit einer Hyoscyaminlösung bis zur Verdünnung von 1:1000 amorphe, schwarze

Fällungen.

Platinchlorwasserstoffsäure allein gab mit Hyoscyamin bis

zu einer Verdünnung 1:100 wenig, schwach gelbe Tröpfchenfällung.

Goldchlorid 5% (BAUER¹) lieferte mit Hyoscyaminlösung den gleichen Niederschlag, wie mit Atropin, nämlich gelbe Tröpfchen. Erfassungsgrenze 0,1 mg.

Goldehlorid 5% + 10% Kaliumbromid gab mit Hyoseyaminlösung 1:100 zunächst rotbraune Tröpfehen, aus denen sich nach zwei bis drei Stunden in feuchter Kammer große, rotbraune Spieße, Kristallnadelbüschel und bäumchenartige Formen bildeten. Bei einer Menge von 20  $\gamma$ , welche auch die Erfassungsgrenze der Reaktion angab, zeigten sich auch reichlich rechteckige Plättchen.

Platinbromid 5% reagierte in Form gelber Tropfen, die aber nicht sofort kamen, sondern erst nach einigem Stehen im dunstgesättigten Raum auftraten. Erfassungsgrenze  $10 \ \gamma$ .

Pikrinsäure, Trinitroresorcin und Dinitro-α-Naphtholzeigten, abgesehen von ganz wenig gelben Tröpfehen, kein positives Resultat.

Phosphormolybdänsäure 4% gab einen amorphen, gelbgrünen Niederschlag, der sich nicht in Kristalle umwandelte. Erfassungsgrenze 10 γ.

Kaliumqueeksilberjodid (Bauer¹) lieferte mit Hyoseyaminlösung einen Niederschlag von gelbgrünen Tröpfehen. Erfassungsgrenze 20  $\gamma$ .

Kaliumwismutjodid zeigte mit Hyoscyaminlösung 1:100 neben der Alkohol-Kaliumwismutjodidfällung noch reichliche, amorphe, rotbraune Fällung. Erfassungsgrenze 0,1 mg.

5% Natriumperchlorat oder Perchlorsäure erwiesen sich auch

auf Hyoscyamin negativ.

Kaliumcadmiumjodid ergab mit Hyoscyaminlösung in einer Ver-

dünnung von 1:1000 negatives Resultat.

Reinecke-Salz 1 bis 5% reagierte mit Hyoscyaminlösung 1:100 in Form von Tröpfehen, die sich nach geraumer Zeit in feuchter Kammer in rotviolette, kleine Drusen und größere Kristallbüschel umsetzten. Erfassungsgrenze 20 %. Eine einwandfreie Unterscheidung der Kristalle von den analogen Atropinformen war nicht möglich.

Brombromkalium (BAUER¹, SCHMIDT-GRAFE³) verhielt sich analog wie gegenüber Atropin, die Erfassungsgrenze lag aber schon bei 0,1 mg. Eine Unterscheidung der beiden Alkaloide durch die Kristallform war nicht

möglich.

Bromwasser und Bromdämpfe lieferten äußerst labile Kristallprodukte. Die Erfassungsgrenze war die gleiche.

Bromwasserstoffsäure verhielt sich wiederum negativ.

Die besten Ergebnisse zeigten wie beim Atropin auch hier wieder die Jodverbindungen.

Jodjodkalium (Bauer¹, Schmidt-Grafe³) gab mit Hyoscyaminlösung 1:1000 sofort eine Unmenge sehr schön und einheitlich ausgebildeter Kristalle, welche tiefrotbraune bis schwarze Farbebesaßen und in ihrer Gestalt den Hyoscyaminjodwasserstoffsäureformen glichen. Eine scharfe Trennung von den analogen Atropinformen war ohne weiteres möglich. Von einer Verdünnung von 1:5000 angefangen bildeten sich hauptsächlich nur mehr kleine typisch dreieckige Kristallformen aus. Erfassungsgrenze 1  $\gamma$ .

Jodlösung bewährte sich für die alkoholische Hyoscyaminlösung viel weniger gut als Jodjodkalium. Es trat zwar auch sofort Fällung und zwar hauptsächlich in kleinen dreieckigen Plättchen auf, doch war die Erfassungsgrenze  $10~\gamma$ . Häufig bildeten sich die Kristalle nicht schön aus und es war dann nur eine kleinkörnige Fällung vorhanden.

Jodglyzerin gab eine bessere Fällung. Die Kristalle waren etwas größer, eine Unterscheidung von den analogen Atropinformen ließ sich aber nicht genau vornehmen. Erfassungsgrenze  $10 \gamma$ .

Chlorzinkjod verhielt sich ähnlich wie Jodlösung. Die Kristallformen waren schwarzbraun bis schwarz. Erfassungsgrenze 10  $\gamma$ .

Jodchloralhydrat lieferte überhaupt keine schöne, deutliche Fällung. Joddämpfe riefen kleine, hauptsächlich dreieckige Kristalle hervor. Erfassungsgrenze 20  $\gamma$ .

Jodkalium + Wasserstoffsuperoxyd 3% zeigte bei gleicher Versuchsanstellung wie beim Atropin auch die gleichen Ergebnisse, nur daß eben hier die Jodjodkaliumhyoscyaminformen, allerdings nicht so schön ausgebildet, wie mit Jodjodkalium allein, kamen. Bei Verwendung von Jodkalium + Kaliumnitrit 2% verlief die Reaktion schneller, im übrigen aber gleich.

Jodwasserstoffsäure (Dichte 1,7) bewährte sich als bestes Reagens für Hyoscyamin. Mit einem Körnchen Hyoscyamin oder mit einer Hyoscyaminlösung 1:100 bildeten sich nach ein bis zwei Minuten die Kristalle, wie sie Abb. 2 zeigt:

Die Kristalle fielen alle durch ihre schöne rotbraune, rote bis tiefschwarze Färbung auf, sehr häufig zeigte sich auch sehr schönes Irisieren, besonders nach Violett und Grün. Von den analogen Atropinformen ließen sie sich sehr gut trennen. Es zeigte sich dann



Abb. 2. Hyoseyamin, mit Jodwasserstoffsäure behandelt, 80 fach vergrößert

später bei Extrakten aus der Pflanze, wo die Kristallformen, die die Abbildung zeigt, in unveränderter Schönheit und Reinheit, ja meist sogar noch viel schöner, auftraten, daß es doch einige Kristalle gab, von denen man nicht mit Sicherheit behaupten konnte, ob sie ein Atropin oder Hyoscyamin-Jodwasserstoffsäureprodukt seien, und zwar trat dieser Fall dann ein, wenn die Hyoscyamindoppelformen auseinanderfielen und nun Atropinformen glichen. In star-

ken Verdünnungen traten meist nur mehr die kleinen Dreiecke auf. Erfassungsgrenze  $0.5\,\gamma.$ 

#### III. Scopolamin

Die Reaktionen wurden mit einer wässerigen Lösung von Scopolaminhydrochlorid durchgeführt und ergaben folgende Resultate:

Quecksilberchlorid 1:10 gab mit Scopolaminhydrochloridlösung 1:100 sofort keine Fällung. Erst nach 5 bis 6 Stunden bildeten sich in feuchter

Kammer farblose Tröpfehen aus. Erfassungsgrenze 1 mg.

Kaliumferrocyanid + 2% Salzsäure lieferte mit einem Körnchen Scopolaminhydrochlorid sofort reichlich Tröpfehen, aus denen sich nach kurzer Zeit mächtige, farblose bis schwach grüne Fiedern und Kristallplattenbüschel entwickelten. Eine gute Unterscheidung von den entsprechenden Atropin- und Hyoscyaminformen war nicht möglich und außerdem war die Reaktion sehr unempfindlich. Erfassungsgrenze 2 mg.

Platinchlorwasserstoffsäure + Natriumjodid gab bis zur Verdünnung 1:1000 mit Scopolaminhydrochlorid sofort einen reichlichen, amorphen Niederschlag, der sich aber nicht zum Kristallisieren bringen ließ.

Platinchlorwasserstoffsäure allein verhielt sich gegenüber Scopolaminhydrochloridlösung 1:100 negativ.

Platin bromid 5% konnte jedoch bis zu einer Verdünnung von 1:100

rotbraune Tröpfchen fällen.

Pikrinsäure, Trinitroresorein und Dinitro-α-Naphthol lieferten, abgesehen von ganz wenig gelben Tröpfehen, keine Fällung. Phosphormolybdänsäure 4% gab mit Scopolaminhydrochlorid-

Phosphormolybdänsäure 4% gab mit Scopolaminhydrochloridlösung 1:100 sofort massenhaft amorphe, gelbgrüne Fällung. Erfassungsgrenze 0,1 mg. Kaliumquecksilberjodid reagierte bis zur Verdünnung von 1:1000

in Form einer kleinkörnigen Fällung.

Kaliumwismutjodid lieferte eine sehr gute Fällung. In einer Verdünnung von 1:100 kam mit Scopolaminhydrochlorid sofort ein mächtiger, amorpher Niederschlag, der sich aber nach kurzer Zeit in feuchter Kammer in schöne, rotbraune Kristallplatten, Platten und Nadelbüschel umwandelte. Bei größerer Verdünnung bildeten sich hauptsächlich deltoidartige Plättehen aus. Erfassungsgrenze 5  $\gamma$ .

Natriumperchlorat 5% verhielt sich negativ, dagegen konnte aber Perchlorsäure mit Scopolaminhydrochloridlösung 1:100 ganz wenig Fällung geben, nämlich rechteckige Platten mit abgestumpften Enden.

Reinecke-Salz 5% gab amorphen Niederschlag, aus dem sich in feuchter Kammer rotviolette Drusen bildeten, die den entsprechenden Atropin- und Hyoseyaminformen sehr ähnlich sahen. Erfassungsgrenze 20  $\gamma$ .

Ein gutes Resultat konnte mit Brombromkalium (Schmidt-Grafe<sup>8</sup>) erzielt werden. Mit Scopolaminhydrochloridlösung 1:100 bildete sich sofort ein massenhafter Niederschlag von gelben Tröpfehen. Nach zwei- bis dreistündigem Stehen in feuchter Kammer waren mächtige, gelbe Kristallspieße vorhanden. Auch Fiederbüschel und besonders zahlreiche rechteckige und deltoidartige, gelbe Formen mit abgestumpften Enden fanden sich vor. Bei einer Verdünnung von 1:1000 bildeten sich aber schon zum größten Teil Nadeln aus, die eine Unterscheidung von den analogen Atropin- und Hyoscyaminformen nicht mehr zuließen. Erfassungsgrenze  $5\ \gamma$ .

Bromwasser (Schmidt-Grafe<sup>8</sup>) und Bromdämpfe verhielten sich ganz ähnlich, nur lag die Erfassungsgrenze schon bei 0,1 mg und die Kristallprodukte waren viel labiler, konnten aber nach Zugabe von neuem Reagens immer wieder neu hervorgerufen werden.

Bromwasserstoffsäure verhielt sich negativ.

Gute Dienste erwiesen auch hier wieder die Jodverbindungen. Jodjodkalium lieferte mit Scopolaminhydrochloridlösung 1:100 sofort massenhafte Tröpfehenfällung, aus der sich nach einiger Zeit kleine Nadelbüschel zu entwickeln begannen. Die Kristallform war aber nicht besonders charakteristisch. Erfassungsgrenze 5 bis 2,5  $\gamma$ .

Jodlösung zeigte ein schlechteres Ergebnis. Die Fällung war kleinkörnig, die Erfassungsgrenze schon 0,1 mg. Es ging das zur Reaktion

notwendige Jod zu schnell weg.

Jodglyzerin bewährte sich wieder bedeutend besser. Die Kristalle waren doch etwas größer und hauptsächlich wurde die Erfassungsgrenze bis auf 2,5 bis 1,25  $\gamma$  gesteigert.

Chlorzinkjod gab ein ganz gutes Resultat. Die Kristalle waren hier viel größer, in Form von rotbraunen Platten und Plattenbüscheln ausgebildet. Erfassungsgrenze schon bei 20  $\gamma$ .

Jodchloralhydrat gab bis zur Verdünnung von 1:100 kleine schwarzbraune Körnchen. Joddämpfe lieferten ebenfalls nur Körnchen. Erfassungsgrenze 0,1 mg.  $\label{eq:control_control_control} \mbox{Jodkalium} + \mbox{Wasserstoffsuperoxyd 3\% oder} + \mbox{Kaliumnitrit} \\ 2^{\circ}_{o} \mbox{zeigte bei gleicher Versuchsanstellung wie beim Atropin und Hyoscyamin} \\ \mbox{auch das gleiche analoge Ergebnis. Es bildeten sich ebenfalls die Formen, die mit Jodjodkalium erhalten wurden.}$ 

Als bestes Reagens neben den Fällungen mit Goldchlorid + Kaliumbromid und Goldchlorid allein bewährte sich wieder die Jodwasserstoffsäure. Sie lieferte mit Scopolaminhydrochloridlösung 1:100 sofort massenhaft schwarze Tröpfchen, aus denen sich nach kurzer Zeit Formen bildeten, wie sie Abb. 3a zeigt:

Die Kristalle waren tiefrot oder meistens ganz schwarz und zeigten sehr scharf abgegrenzte Formen. Da sie aber in ihrem Aussehen den entsprechenden Atropinformen sehr ähnlich sahen, konnten sie zu einer eindeutigen Trennung nicht herangezogen werden. Wie sich später zeigte, kamen sie dafür gar nicht in Betracht. Denn jedesmal, sooft

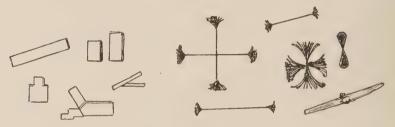


Abb. 3a. Scopolamin, mit Jodwasserstoffsäure behandelt, 80 fach vergrößert

Abb. 3b. Scopolamin aus einem Pflanzenextrakt mit Jodwasserstoffsäure gefällt, 80 fach vergrößert

in einem Pflanzenextrakt Scopolamin eindeutig mit Goldchlorid + Kaliumbromid oder mit Goldchlorid allein nachgewiesen werden konnte, waren regelmäßig bei allen untersuchten Pflanzen auch mit Jodwasserstoffsäure Kristalle vorhanden, wie sie Abb. 3b zeigt, ja manchmal, allerdings nur in wenigen Fällen, erwies sich diese Reaktion noch ein wenig empfindlicher.

Besonders schön waren die Formen, wenn Scopolamin gemeinsam mit Hyoscyamin nachgewiesen werden konnte. Die Erfassungsgrenze der Reaktion mit reiner Substanz lag bei 10 bis 5  $\gamma$ .

Der beste und sicherste Nachweis für Scopolamin konnte neben der Reaktion mit Goldehlorid durch die Reaktion mit Goldehlorid 5% + Kaliumbromid 10% erbracht werden. Dabei bildete sich mit Scopolaminhydrochloridlösung 1:100 zuerst eine mächtige, rotbraune, amorphe Fällung, aus der sich nach kurzer Zeit die Kristallfiedern bildeten, wie sie Abb. 4 zeigt,

Es wandelten sich auch die schön rotbraun gefärbten Fiedern bei längerem Stehen im dunstgesättigten Raum zum Teil in die sechseckigen

Formen und die langen prismatischen Kristalle um, die ebenfalls in der Abbildung enthalten sind. Mit Hyoscyamin traten niemals diese Fieder-

formen auf und wenn sich Plättchen bildeten, so hatten sie immer rechteckige Gestalt. Erfassungs-

grenze 10 bis  $5\gamma$ .

Goldehlorid 5% (Heiduschka und N. J. Meisner, 12 S. 102, Fedora Ausländer 13) erzielte das gleiche Resultat. Nur waren die auftretenden Fiedern blaß hellgelb gefärbt und waren etwas zarter aus gebildet. Erfassungsgrenze 10 bis Abb. 4. Scopolamin, 5 γ. Von einem ziegelroten Niederschlag, von mit Goldehlorid und dem Fedora Ausländer berichtet, konnte mikrochemisch nichts bemerkt werden.



Kaliumbromid behandelt, 80fach vergrößert

# Spaltprodukte der drei Alkaloide I. Tropin

Die Reaktionen wurden mit einer wässerigen Tropinlösung ausgeführt.

Kaliumcadmiumjodid in schwach saurer Lösung (Rosen-THALER, 5 S. 767) gab mit einem Körnchen Tropin Fällung, und zwar bildeten sich bei Verwendung von 2% Salpetersäure, 2% Schwefelsäure, 2% Salzsäure und 2% Oxalsäure immer die gleichen, sechseckigen Kristallplättehen, die sich auch zu Fiedern vereinigten, aus. Die Reaktion war aber so unempfindlich, daß sie nicht einmal bei einer Verdünnung 1:100 Tropin anzeigte. Auch Kaliumcadmiumjodid allein gab eine amorphe Fällung, die aber nicht kristallinisch wurde. Erfassungsgrenze 0,1 mg.

Phosphormolybdänsäure (Rosenthaler, 5 S. 767) lieferte mit Tropinlösung 1:100 sofort einen mächtigen, amorphen Niederschlag, aus dem sich nach kurzer Zeit kleine Kristallnadeln zu bilden begannen. Erfassungs-

Kaliumwismutjodid konnte einen amorphen, rotbraunen Niederschlag geben, der sich in feuchter Kammer nicht in Kristalle umwandelte.

Erfassungsgrenze 20 y.

Kaliumquecksilberjodid ergab nur bis zur Verdünnung von 1:100 ganz wenig Tröfchen. Jodjodkalium lieferte mit Tropinlösung 1:100 sofort reichlich ölige, gelbbraune Tröpfchen, die sich nicht in Kristalle umlagerten. 2 bis 3 Stunden in feuchter Kammer gelassen, verschwand die Fällung (Erfassungsgrenze 20  $\gamma$ ).

Chlorzinkjod erwies sich als noch schlechter. Es trat ebenfalls Tröpf-

chenfällung auf. Erfassungsgrenze schon bei 1 mg.

Jodlösung verhielt sich vollständig negativ.

Jodglyzerin gab bis zu einer Verdünnung von 1:100 wenig Körnchen.

Jodwasserstoffsäure lieferte mit Tropinlösung 1:100 reichlich rotbraune, ölige Tröpfchen, die sich weder im Trockenen noch im dunstgesättigten Raum in Kristalle verwandelten. Erfassungsgreuze 1 mg. Dieses Ergebnis war überraschend. Es zeigte sich nämlich später bei

der Spaltung des Atropins und Hyoscyamins durch Alkali, wobei, wie sich durch Reaktion mit Goldchlorid + Kaliumbromid eindeutig nachweisen ließ, massenhaft Tropin auftrat, daß jedesmal, sooft Tropin anwesend war, mit Jodwasserstoffsäure sehr schöne und außerordentlich charakteristische Kristallfällungen auftraten. Da sich diese Kristallfällungen jedesmal auch bei Prüfungen im Pflanzenextrakt und -sublimat ohne Ausnahmen zeigten, sobald Tropin anwesend war, wird man wohl annehmen können, daß die Reaktion dem Tropin zukam, und zwar spezifisch dem Tropin. das sich im Momente der Alkalispaltung aus Atropin und Hyoscyamin bildete. Daß das zur Reaktion verwendete Tropin rein und nicht zersetzt war, dafür sprach der mit dem Makroschmelzpunkt öbereinstimmende Mikroschmelzpunkt, der mit dem Apparat von Klein<sup>14</sup> bestimmt wurde und außerdem eben die Reaktion mit



Abb. 5. Tropin, gewonnen durch Alkalispaltung aus Atropin oder Hyoseyamin, mit Jodwasserstoffsäure behandelt, 80 fach vergrößert



Abb. 6. Tropin mit Goldchlorid und Kaliumbromid behandelt, 80 fach vergrößert

Goldchlorid + Kaliumbromid, die mit dem verwendeten Tropin und dem bei der Alkalispaltung aus Atropin und Hyoscyamin entstandenen Tropin genau das gleiche Resultat zeigte. Die Kristallformen, die Abb. 5 zeigt: zeichneten sich alle durch ihre schöne, mattbraune Färbung aus, an der sie, abgesehen von ihrer charakteristischen Gestalt, sofort unter allen anderen Kristallformen erkannt werden konnten. War wenig Tropin vorhanden, so bildeten sich die kleineren Formen aus.

Goldchlorid 5% + Kaliumbromid 10% zeigte neben Goldchlorid 5% allein, am sichersten die Anwesenheit von Tropin an, falls Scopolin nicht anwesend war. War auch Scopolin anwesend, so war eine Unterscheidung der beiden Spaltprodukte unmöglich. Mit Tropinlösung 1:100 bildete sich sofort ein amorpher, rotbrauner Niederschlag, aus dem sich die Formen der Abb. 6 entwickelten.

Die Fällung ließ sich am besten beim Eintrocknen des Präparates beobachten, indem sich vom Rande her die Kristalle bildeten. Die Erfassungsgrenze lag bei  $5 \gamma$ . Bei längerem Stehen des Präpa-

rates konnte man auch beobachten, daß sich die Kristalle zum Teil in unregelmäßige, rotbraune Plättehen verwandelten.

Goldchlorid 5% gab die gleiche Fällung, nur waren die Formen hellgelb. Erfassungsgrenze 20 bis 10  $\gamma$ .

#### II. Scopolin

Die Reaktionen wurden mit wässeriger Scopolinlösung durchgeführt.

Kaliumcadmiumjodid reagierte mit Scopolinlösung 1:100 nicht. Phosphormolybdänsäure gab mit Scopolinlösung 1:100 sofort einen mächtigen, amorphen, gelbgrünen Niederschlag, aus dem sich nach kurzer Zeit in feuchter Kammer schöne, kleine Kristallnadelkreuze und -plättehen entwickelten. Erfassungsgrenze 20  $\gamma$ .

Kaliumwismutjodid lieferte genau die gleiche Fällung, wie beim

Tropin. Ebenso verhielt sich Kaliumquecksilberjodid.

Jodjodkalium, Chlorzinkjod, Jodlösung und Jodglyzerin

zeigten negative Resultate.

Platinchlorwasserstoffsäure + Natriumjodid bildete mit Scopolinlösung 1:100 sofort reichlich dunkelrote bis schwarze quadratische und rechteckige kleine Kristalle. Erfassungsgrenze 0,1 mg.

Jodwasserstoffsäure reagierte mit Scopolinlösung 1:100 zuerst in Form von Tröpfehen, die sich dann aber allmählich in rotbraune bis violette, zum Teil recht große Kristalle, verwandelten. Diese Formen waren von den analogen Tropinformen auf den ersten Blick zu unterscheiden. Interessant war, daß diese Formen auch bei der Alkalispaltung des Scopolamins, wobei ja Scopolin entsteht, bei der Reaktion mit Jodwasserstoffsäure auftraten und daß sich aber daneben auch ganz wenig braunrote und braungrüne, kleinere Nadelbüschel bildeten, die für gewöhnlich mit reiner Substanz nicht erhalten wurden. Beide Formen waren aber sofort von den entsprechenden Tropinformen zu unterscheiden. Erfassungsgrenze 20  $\gamma$ .

Goldehlorid 5% + Kaliumbromid 10% gab mit Scopolin die gleiche Reaktion wie mit Tropin. Die Kristallformen waren einander so ähnlich, daß eine Unterscheidung unmöglich war. Auch die Empfindlichkeit war die gleiche.

Goldehlorid 5% verhielt sich ebenfalls so, nur waren die Formen hellgelb und außerdem traten auch kleine, moosförmige, dendritische Bildungen auf. Die Erfassungsgrenze lag bei  $5\,\gamma$ .

#### III. Tropasäure

Die Reaktionen wurden auch hier mit einer wässerigen Lösung von Tropasäure durchgeführt. Da die Tropasäure aus wässeriger Lösung in Form ziemlich unregelmäßiger, plattenförmiger Kristalle auskristallisierte, wurde das Umkristallisieren auch aus anderen Lösungsmitteln versucht. Es zeigten sich aber auch hier und wie schon früher bei den Alkaloiden und ihren basischen Spaltprodukten keine guten, halbwegs charakteristischen Resultate. Versucht wurden Alkohol, Äther, Chloroform und Petroläther. Diese Lösungsmittel gaben aber alle schlechtere Resultate wie Wasser. Zu einem Nachweis der Tropasäure ließ sich keines verwenden.

Sehr schlecht stand es nun aber auch mit Reaktionen auf die Tropasäure. Es wurde eine große Anzahl von Reagentien, darunter die verschiedensten Metallsalze, herangezogen, positive Reaktion trat aber nur in zwei Fällen ein.

Einmal mit 10% Silbernitratlösung. Dabei bildete sich aber mit Tropasäurelösung 1:100 sofort ebenfalls kein Niederschlag. Erst nach ungefähr einer Viertelstunde in feuchter Kammer trat eine rötliche,



Abb. 7. Tropasäure, mit Bleiacetat behandelt, 80 fach vergrößert

amorphe Fällung auf. Charakteristisch war dabei eigentlich nur das rötliche Aussehen des amorphen Niederschlages, denn auch Silbernitrat allein ließ sehr leicht das Silber in Form amorpher, schwarzer Körnchen ausfallen. Mit einer 5%- oder 1% igen Silbernitratlösung zeigte sich ebenfalls kein besseres Ergebnis. Desgleichen nicht, wenn man die Versuchsanstellung so wählte, wie sie von Klein und Werner<sup>15</sup> für organische Säuren angegeben wurde, das heißt, wenn man die Reaktion im

Thermostaten bei 40°C und Anwesenheit einer verdünnten Ammoniumhydroxydlösung mit Silbernitrat vor sich gehen ließ. Diese Reaktion ließ sich daher im weiteren Verlauf nicht verwenden,

Als zweites Reagens auf Tropasäure konnte n/10 Bleiazetat gefunden werden. Mit Tropasäurelösung 1:100 bildete sich dabei zuerst kein Niederschlag. Nach kurzer Zeit traten jedoch, besonders vom Rand her, die Kristalle, wie sie Abb. 7 zeigt, auf.

Die Kristallformen waren sehr charakteristisch, doch lag der große Nachteil der Reaktion in ihrer geringen Empfindlichkeit. In Tropasäurelösung 1:1000 trat schon keine Fällung mehr ein. Das scheint nicht bloß für Tropasäure allein zu gelten, sondern auch für die anderen schwachen Säuren, die den sauren Bestandteil von Alkaloiden bilden, so für Benzoesäure, Veratrumsäure, Piperinsäure. Alle diese Säuren geben ja optimal nur mit fester Substanz oder eventuell mit dem Sublimat gut kristallisierte Salze. Die Empfindlichkeit der Reaktion ließ sich auch nicht steigern, wenn man andere Konzentrationen von Bleiacetat verwendete. Neben der geringen Empfindlichkeit hatte die Reaktion auch noch den Nachteil, daß Bleiacetat mit vielen anderen Substanzen,

so auch mit den drei Alkaloiden und ihren basischen Spaltprodukten, schon amorphe Fällungen gab, die dann das Reaktionsbild ebenfalls noch verschlechterten.

Wenn Fedora Ausländer<sup>13</sup> (wissenschaftliche Mitteilungen der österreichischen Heilmittelstelle, Oktober 1926) schreibt: Alle Reaktionen dieser Alkaloide (gemeint sind Atropin, Hyoscyamin und Scopolamin) sind Reaktionen der Tropasäure, so daß sie allen drei Alkaloiden zukommen; einzig charakteristisch ist das Goldchloriddoppelsalz, (das Scopolamin.,.), so stimmt das nach den eben erhaltenen Resultaten nicht. Ja im Gegenteil, es scheint vielmehr, als ob gerade der basischen Komponente der Alkaloide hauptsächlich die Reaktionen zuzuschreiben wären.

Nachdem nun die drei Alkaloide und ihre Spaltprodukte durch spezifische Reaktionen gekennzeichnet waren, wurde auch der Versuch gemacht, in einem Gemisch der Substanzen, die einzelnen Bestandteile aufzufinden. Die Versuche, die diesbezüglich angestellt wurden, ergaben folgende Resultate:

l. Wässerige Lösung von Atropinsulfat + alkoholische Lösung von Hyoscyamin.

Jodjodkalium ergab bei einer Verdünnung von 1:100 sofort mächtige Fällung. Zuerst kam das Hyoscyamin in seinen typischen Jodjodkaliumformen und erst später nach einiger Zeit in feuchter Kammer waren auch die Atropinnadeln reichlich gefällt. In größeren Verdünnungen ließ sich aber eine Unterscheidung der zwei Produkte nicht mehr durchführen.

Jodlösung und Chlorzinkjod zeigten das gleiche Ergebnis. Bei Verdünnung von 1:100 war Unterscheidung möglich, in stärkeren Verdünnungen nicht mehr.

Joddämpfe fällten zuerst sehr schön das Hyoscyamin und bei stärkerer Verdünnung nur mehr das Atropin aus.

Kaliumwismutjodid und Brombromkali ließen von vornherein keine eindeutige Unterscheidung zu.

Goldchlorid 5% + Kaliumbromid 10% konnte bei starker Konzentration neben der massenhaften, amorphen Fällung das Hyoscyamin in seinen charakteristischen Spießen und bäumchenartigen Formen anzeigen, bei stärkeren Verdünnungen gab es nur mehr amorphe Fällung.

Jodwasserstoffsäure erwies sich auch hier wieder als das beste Trennungsmittel, das auch gestattete, in großer Verdünnung die Alkaloide zu unterscheiden (siehe S. 13). Bemerkenswert war, daß sich auch hier zuerst die Hyoscyaminformen und dann erst etwas später die Atropinformen bildeten.

2. Wässerige Lösung von Atropinsulfat + alkoholische Lösung von Hyoscyamin + wässerige Lösung von Scopolaminhydrochlorid + wässerige Lösung von Tropin.

Jodjodkalium fällte wieder zuerst die Hyoscyaminformen. Eine eindeutige Unterscheidung der übrigen Formen war nicht möglich,

besonders nicht bei größerer Verdünnung.

Joddösung und Chlorzinkjod zeigten das gleiche Ergebnis. Joddämpfe konnten Hyoscyamin und Atropin charakterisieren. Brombromkalium lieferte eine Menge sehr schöner, gelber Kristalle, die man aber nicht unterscheiden konnte.

Goldchlorid 5% + Kaliumbromid 10% oder Goldchlorid allein gaben im Moment eine mächtige, amorphe Fällung, aus der sich zuerst das Tropin vom Rande her in schönen Kristallen wahrnehmen ließ. Nach kurzer Zeit in feuchter Kammer bildeten sich mächtig die Scopolaminfiedern aus. Atrop n und Hyoscyamin waren in der übrigen Tröpfehenfällung nicht zu unterscheiden.

Jodwasserstoffsäure gestattete wieder zuerst die Unterscheidung von Hyoseyamin und Atropin. Nach einiger Zeit in feuchter Kammer waren aber die mattbraunen, typischen Tropinformen, wie sie sehr schön bei der Alkalispaltung entstehen, nicht zu sehen. Scopolamin ließ sich nicht mit voller Sicherheit unterscheiden.

3. Wässerige Lösung von Tropin + wässerige Lösung von Scopolin + wässerige Lösung von Tropasäure.

Goldchlorid 5% + Kaliumbromid 10% oder Goldchlorid allein gab sofort mächtige Fällung der Kristalle, die für Tropin und Scopolin charakteristisch waren, die aber eine Unterscheidung der beiden Produkte nicht gestatteten.

Jodwasserstoffsäure gab nach einiger Zeit in feuchter Kammer Tröpfehen, aus denen sich wenige Scopolinformen bildeten. In höheren Verdünnungen traten aber keine Kristalle mehr auf.

 $\rm n/10~Bleia\,cetat$ lieferte sofort eine mächtige Fällung, die aber nur amorph war. Nach einigen Stunden bildeten sich auch Tropasäuredrusen.

Das Ergebnis dieser Versuche war also zusammenfassend folgendes: Atropin und Hyoscyamin sind voneinander und von Scopolamin und den Spaltprodukten durch die Jodwasserstoffsäurereaktion, Scopolamin von allen anderen Produkten durch die Reaktion mit Goldehlorid + Kaliumbromid oder Goldehlorid allein zu unterscheiden. Tropin und Scopolin lassen sich gegenseitig nicht, wohl aber von den anderen Produkten durch die Reaktion mit Goldehlorid + Kaliumbromid oder Goldehlorid allein unterscheiden. Tropasäure ist charakterisiert durch ihr Bleisalz.

Nebenbei sei erwähnt, daß auch versucht wurde, eine Trennung der Reaktionsprodukte durch Bestimmung ihres Mikroschmelzpunktes herbeizuführen. Für das Jodwasserstoffsäureprodukt von Atropin, Hyoscyamin und Scopolamin ließ sich diese Methode nicht verwenden. Es zeigte sich nämlich, daß die Schmelzpunkte aller drei Produkte ganz nahe um zirka 80° herum beisammen waren. Ohneweiters ließ sich aber davon trennen der Schmelzpunkt des bei der Alkalispaltung auftretenden Tropinjodwasserstoffproduktes, der bei 120° lag. Auch das Reaktionsprodukt mit Goldchlorid + Kaliumbromid auf Hyoscyamin ließ sich von dem auf Scopolamin trennen. Ersteres schmolz bei 110°, letzteres bei 170 bis 172°.

#### Sublimation der Alkaloide und ihrer Spaltprodukte

Da die gewöhnliche Methode der Mikrosublimation am Objektträger mit Glasring und Deckgläschen niemals annähernd quantitative Resultate liefert, weil vor allem die Temperatur nie genau kontrolliert werden kann, wurde bei den folgenden Untersuchungen hauptsächlich mit dem Mikrosublimationsapparat nach Klein und Werner,<sup>15</sup> der durch Kühlung und Vakuum die Körper schont, gearbeitet.

#### I. Tropin

Tropin war ausgezeichnet, quantitativ sublimierbar, wenn manbei einer Temperatur von 150° (Ölbad) im Vakuum ungefähr 25 Minuten sublimierte. Der Sublimationsbeginn lag schon bei 100 bis 120°. Der Beschlag bestand aus Kristallnadeln, die sich meist fächerartig gruppierten. Sublimierte man bei höheren Temperaturen, z. B. bei 270 oder 300°, so erhielt man keine kristallisierten Beschläge mehr, sondern nur Tröpfchen, die jedoch noch aus Tropin bestanden. Den Nachweis, daß das Sublimat tatsächlich nur aus Tropin bestand, lieferte der Mikroschmelzpunkt, der mit dem der Ausgangssubstanz vollkommen übereinstimmte und außerdem die Reaktion mit Goldchlorid + Kaliumbromid und Goldchlorid, die in der gleichen Mächtigkeit und Reinheit der Kristalle auftrat, wie mit der Ausgangssubstanz. Mit Jodwasserstoffsäure trat auch hier nur Aufbrausen und dann Tröpfchenbildung auf.

### II. Scopolin

Genau so schön und quantitativ wie Tropin war auch Scopolin sublimierbar. Die optimale Sublimationstemperatur lag ebenfalls bei 150°. Bei einer Sublimationsdauer von 25 Minuten war das Sublimat am schönsten. Die Sublimation begann hier schon bei 100 bis 115°. Die erhaltenen Sublimate bestanden aus mächtigen Rosetten. Bei der Bestimmung des Mikroschmelzpunktes des Sublimates konnte man bemerken, daß die Substanz vor dem Schmelzen noch sublimierte. Der

Schmelzpunkt stimmte auch hier mit dem der reinen Substanz genau überein. Die Reaktion mit Goldchlorid + Kaliumbromid und Goldchlorid lieferte massenhaft typische Scopolinkristalle. Das Sublimat bestand also hier aus unverändertem Scopolin. Auch mit Jodwasserstoffsäure ließ sich reichlich Scopolinfällung in Form mächtig ausgebildeter Spieße und Platten konstatieren.

#### III. Tropasäure

Die Tropasäure stand dem Tropin und Scopolin, was Sublimation anlangte, nicht nach. Auch sie war ausgezeichnet sublimierbar. Die optimale Temperatur lag ebenfalls wieder bei 150°. Die Sublimationsdauer war am besten eine halbe Stunde. Die erhaltenen Kristallbeschläge bestanden zum Großteil aus Nadelbüscheln und Fächern, auch kleine Drusen traten manchmal auf. Der Mikroschmelzpunkt, der mit dem der Ausgangssubstanz vollkommen übereinstimmte, lag bei 117 bis 118°. Mit Bleiazetat zeigte sich im Sublimat vor der Schmelzpunktsbestimmung und in gleicher Weise nachher mächtige Tropasäurereaktion. Die Tropasäure war also im Vakuum vollständig unzersetzt sublimierbar.

Etwas anders verhielt sich die Sache bei der Sublimation am Objektträger. Es wurden dabei die Deckgläser gewechselt und mit einem Wassertropfen gekühlt. Dabei zeigte sich zunächst einmal, daß im Sublimat keine Kristalle, sondern nur ölige Tröpfchen erhalten werden konnten, trotzdem darauf geschaut wurde, daß die Temperatur zuerst ganz niedrig war und nur langsam ein wenig gesteigert wurde. Nach 3 bis 4 Stunden wandelten sich jedoch die Tröpfehen in kleine Fächerbüschel um und es konnte nun der Mikroschmelzpunkt bestimmt werden, der in der ersten aufgefangenen Fraktion nur mehr 1150 betrug. In der zweiten Fraktion sank der Mikroschmelzpunkt auf 107° bis 108°, also schon um 10°, und in der dritten Fraktion sogar auf 90° bis 92°, also rund um 25°. Das Sinken des Schmelzpunktes ging auch Hand in Hand mit dem Zurücktreten der Tropasäure-Bleiacetatreaktion, die in der ersten Fraktion noch reichlich auftrat. Aus diesen Tatsachen konnte man wohl schließen, daß bei Sublimation unter normalem Luftdruck ein Zersetzen der Tropasäure eintrat, welches durch Temperatursteigerung außerordentlich begünstigt wurde. Die Tropasäure scheint also eine ziemlich labile Säure zu sein. Sublimierte man, was für die spätere Alkaloidspaltung von Bedeutung war, Tropasäure nach Zusatz eines Tropfens konzentrierter Phosphorsäure im Sublimationsapparat bei 150° eine halbe Stunde lang, so bildete sich ein mächtiges Sublimat, das einen Mikroschmelzpunkt von 90° zeigte. Mit Bleiacetat trat, wenn auch etwas schwache, Tropasäurereaktion auf. Jedenfalls lagen in diesen Sublimaten größtenteils Zersetzungsoder Umwandlungsprodukte der Tropasäure vor, die nicht weiter untersucht wurden.

#### IV. Atropin

Über Mikrosublimation von Atropin siehe R. Eder, <sup>11</sup> Behrens-Kley, <sup>2</sup> A. Heiduschka und N. J. Meisner, <sup>12</sup>

Es wurde zuerst einmal Atropinsulfat ohne irgend welche Aufschlußmittel im Vakuum sublimiert und dabei zeigten sich folgende

Resultate: Bei einer Temperatur von 145 bis 150° zeigte sich nach einer Sublimationsdauer von 20 Minuten keine Spur eines Sublimates. Jodwasserstoffsäurereaktion verlief vollkommen negativ. Atropinsulfat war bei dieser Temperatur auch noch nicht geschmolzen. Bei einer Temperatur von 200 bis 2050 und einer Dauer von 20 Minuten, wobei das Atropinsulfat fast vollkommen intakt blieb, zeigte sich schon ein kleiner Beschlag von winzigen Körnchen, der sich nicht umkristallisieren ließ, wohl aber mit Jodwasserstoffsäure typische Atropinreaktion gab. Bei einer Temperatur von 2350 und einer Sublimationsdauer von einer halben Stunde — Atropinsulfat war dabei vollkommen geschmolzen -, bildete sich ebenfalls nur ein tröpfchenförmiger Belag, der sich aber nach einem Tag in Kristallfächer umwandelte. Der Mikroschmelzpunkt dieser Formen lag bei 100 bis 1020. Es schien sich hier um einen Mischschmelzpunkt zu handeln, und zwar zwischen Tropin und Atropin (Makroschmelzpunkt für Tropin 62°, für Atropin 115 bis 115,5°). Dafür sprach auch die Reaktion, die mit dem Sublimate durchgeführt wurde. Mit Goldchlorid + Kaliumbromid war Tropin vorhanden, mit Jodwasserstoffsäure neben Atropin hier zum erstenmal die schon eingangs erwähnten mattbraunen Fiedern, die höchstwahrscheinlich dem Tropin angehörten. Bei einer Temperatur von 260° und einer Sublimationsdauer von 20 Minuten zeigte das Sublimat das gleiche Aussehen, doch lag der Mikroschmelzpunkt bei 920, also eine deutliche Verschiebung nach der Seite des Tropins hin. Es konnte dann auch bei der Reaktion schon mehr Tropin wie Atropin nachgewiesen werden. Es zeigte sich also beim ganzen Versuch ganz deutlich die mit steigender Temperatur zunehmende Spaltung des Atropinsulfats in Tropin. Tropasäure ließ sich dabei mit Bleiacetat nirgends greifen.

Sublimierte man Atropinsulfat frei am Objektträger ohne Aufschlußmittel, so bildeten sich in allen aufgefangenen Fraktionen tröpfehenartige Sublimate, die beim Versetzen mit Goldehlorid – Kaliumbromid oder Goldehlorid allein mächtige Tropinreaktionen gaben. Mit Jodwasserstoffsäure war kein oder nur ganz wenig Atropin vorhanden, wohl bildeten sich aber mächtige Tropinfiedern aus. Die mattbraunen Kristallfiedern zeigten hier auch lebhaftes Irisieren nach Violett.

Da man bei Sublimationen aus der Pflanze fast immer ein Aufspaltungsmittel heranziehen muß, um das Alkaloid vorher aus seinen Salzbindungen, in Betracht kommen hier hauptsächlich organische Säuren, zu befreien und als solches Mittel meist Kalkmilch verwendet wird, so mußte auch untersucht werden, wie weit das Atropinsulfat bei Sublimation mit Kalziumhydroxyd gegen eine Spaltung in Tropin beständig war. Es zeigte sich dabei folgendes: Zunächst ließ sich konstatieren, daß das Atropin bei Zugabe eines Tröpfchens von Kalziumhydroxyd viel leichter sublimierte wie das Atropinsulfat allein. Denn

schon bei einer Temperatur von 95 bis 96° und einer Sublimationsdauer von ½ bis 3/4 Stunden ließ sich ein Sublimat abfangen, das zuerst ebenfalls aus Tröpfehen bestand, die sich aber über Nacht in fächerartige Kristallbüschel umwandelten. Der Mikroschmelzpunkt lag bei 115°. Mit Jodwasserstoffsäure ließ sich einwandfrei nur Atropin nachweisen. Goldchlorid + Kaliumbromidreaktion war negativ. Genau die gleichen Eigenschaften zeigte ein Sublimat bei 110 bis 1150. Bei einer Temperatur von 145 bis 150° war das Sublimat sehr stark. Es waren neben den Tröpfehen sofort auch einige Kristallbüschel zu sehen. Der Mikroschmelzpunkt war 1150. Bei Reaktion mit Jodwasserstoffsäure traten in großen Mengen die Kristalle des reinen Atropins auf. Tropin war noch nicht vorhanden, ließ sich auch mit Goldchlorid + Kaliumbromid nicht nachweisen. Bei einer Temperatur von 200 bis 205° war ebenfalls ein mächtiges Sublimat vorhanden. Mikroschmelzpunkt war 110°. Mit Jodwasserstoffsäure fanden sich zumeist Atropin-, daneben auch schon wenig Tropinformen, Auch mit Geldehlorid + Kaliumbromid war Tropin nachweisbar. Bei Temperaturen von 230 bis 2350 und 260 bis 2650 zeigten sich genau die gleichen Sublimate wie bei 200 bis 2050, nur daß das Tropin ein klein wenig mehr hervortrat. Atropin war aber immer noch in größerer Menge vorhanden. Die Mikroschmelzpunkte lagen auch hier bei 100°. Zu erwähnen ist auch noch, daß jedes Sublimat auch auf Tropasäure untersucht wurde; Tropasäure ließ sich jedoch nicht eindeutig greifen.

Atropinsulfat ließ sich bei Aufschluß mit Kalziumhydroxyd natürlich auch am Objektträger sublimieren, doch war es hier nicht möglich, Atropin zu bekommen, es trat immer sofort in großer Menge Tropin auf.

Da bei den bisher vorgenommenen Sublimationen des Atropins stellenweise, manchmal sogar in großen Mengen, Tropin auftrat, mußte auch ein Weg gesucht werden, Tropin möglichst quantitativ durch Spaltung aus dem Atropin zu gewinnen, abgesehen von der Sublimation am Objektträger, die sich ja für quantitative Untersuchungen nie gut verwenden ließ. Denn wenn schon durch den Nachweis des Tropins keine Differenzierung zwischen Atropin und Hyoscyamin vorgenommen werden konnte, so war doch eine Unterscheidung gegen das Scopolamin möglich. Der Weg dazu, die Spaltung mit 30% Natronlauge, wurde schon von Schoorlig angegeben.

30% Natronlauge war auch wirklich ein glänzendes Mittel, voll-kommene Tropinspaltung bei Vakuumsublimation durchzuführen, schon bei einer Sublimationstemperatur von 95 bis 100° und einer Dauer von einer Stunde konnte vollkommene Spaltung konstatiert werden. Das Sublimat war wieder zuerst tröpfchenförmig, bildete aber nach einem Tag Fächerbüscheln aus. Mit Jodwasserstoffsäure trat sofort mächtige Tropinreaktion auf. Von Atropin war keine Spur mehr zu sehen. Die

Reaktion mit Goldchlorid + Kaliumbromid war ebenfalls stark positiv. Von anderen Sublimationstemperaturen wurden versucht 115 bis 120°, 145 bis 150° und 200 bis 205°. Das meiste Tropin fand sich dabei bei einer Temperatur von 145 bis 150°.

Auch die von Schoorl<sup>16</sup> angegebene Reaktion auf Tropin wurde versucht, zeigte aber kein gutes Resultat. Ein recht gutes Ergebnis konnte aber mit Jodkalium + 4% Salzsäure + Wasserstoffsuperoxyd erzielt werden. Es bildeten sich da recht charakteristische, graubraune bis graugrüne, dendritische Fiedern aus. Die analoge Fällung mit Kaliumnitrit war nicht so schön, es kamen braunschwarze Nadeln.

Bei der Spaltung am Objektträger trat ebenfalls nur Tropin in reichlichen Mengen auf.

Nachdem so das Atropin selbst und auch sein basischer Anteil durch Sublimation nachgewiesen worden war, konnte man auch an die Abspaltung und den Nachweis der Tropasäure gehen.

Hier lagen aber die Verhältnisse bedeutend schwieriger. Der erste Weg war der Versuch der Spaltung mit konzentrierter Schwefelsäure im Sublimationsapparat. Atropinsulfat wurde im Sublimationsschälchen mit einem Tröpfehen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und einige Stunden im Thermostaten bei einer Temperatur von 50° gehalten. Die dabei gebildete schwarze ölige Masse wurde dann im Sublimationsapparat bei einer Temperatur von 145° bis 150° sublimiert. Es bildete sich dabei ein leichter Beschlag, der zum Großteil aus Tröpfehen bestand. Nach kurzer Zeit bildeten sich hauptsächlich hexagonale Plättchen, die einen Mikroschmelzpunkt von 75° besaßen. Mit Jodwasserstoffsäure fand sich kein Tropin und nur ganz geringe Spuren von Atropin, das übrige bestand aus einem Stoff, der höchstwahrscheinlich schon ein weiteres Abbauprodukt vorstellte. Tropasäure konnte nicht gegriffen werden. Genau das gleiche Ergebnis zeigte sich bei einer Temperatur von 205 bis 210°. Auch ohne Vorbehandlung im Thermostaten zeigte sich das gleiche Resultat. Führte man die Spaltung mit konzentrierter Schwefelsäure am Objektträger durch, so fand sich unter sieben Fraktionen nicht ein einzigesmal Tropasäure eindeutig vor. Die Reaktion mit Bleiacetat wurde freilich auch noch durch die Fällung von Bleisulfat beeinträchtigt. Verwendete man statt konzentrierter Schwefelsäure konzentrierte Phosphorsäure, so zeigte sich bei gleicher Versuchsanstellung sowohl bei Spaltung im Apparat, sowie auch am Objektträger negatives Resultat. Es fanden sich zwar manchmal mit Bleiacetat ähnliche Drusen, aber sie waren doch nicht die richtigen Tropasäureformen, was auch die Mikroschmelzpunktsbestimmung bestätigte. Verwendete man verdünnte Phosphorsäure, so trat im Sublimationsapparat bis zu Temperaturen von 200° nicht einmal Spaltung ein. Es fand sich im Sublimat reines Atropin. Auch wenn man die Sublimationsdauer und Temperatur in verschiedenster Weise änderte, konnte Tropasäure nicht gefunden werden. Versuchte man zuerst Alkalispaltung mit Kalziumhydroxyd oder mit 30% Natronlauge und sublimierte dann das gleiche Präparat nach Zusatz von konzentrierter Phosphorsäure nochmals, so fand sich in den ersten Sublimaten Atropin und hauptsächlich Tropin, Tropasäure hingegen konnte weder vor noch nach Phosphorsäurezusatz konstatiert werden. Es bildeten sich wohl auch manchmal dem Tropasäure-Bleiacetatprodukt ähnliche Formen, doch besaßen sie immer wieder

einen anderen Schmelzpunkt. Auch Oxydation mit Salpetersäure oder

Kaliumpermanganat führte nicht zum Ziele.

Anschließend an die Versuche mit Atropinsulfat wurden die analogen mit Hyoscyamin und Scopolamin durchgeführt, doch auch hier ohne Erfolg. Diese durchwegs negativen Befunde legten daher die Vermutung nahe, es könnte die Tropasäure im Momente ihrer Bildung aus dem Alkaloid bei weiter andauernder Sublimationstemperatur weiter aufgespalten werden und sich so dem Nachweis entziehen. Dafür sprach unter anderem auch die Tatsache, auf die schon früher bei Behandlung der Tropasäure hingewiesen wurde (siehe S. 26). Infolgedessen wurde auf die weitere Charakterisierung des Tropasäurenachweises verzichtet.

#### V. Hyoscyamin

Zuerst wurde die Sublimation von Hyoscyamin ohne Aufschlußmittel im Vakuum durchgeführt. Bei einer Temperatur von 970 und einer Sublimationsdauer von 40 Minuten war Hyosevamin noch nicht geschmolzen. Es war auch kein deutliches Sublimat sichtbar. Mit Jodwasserstoffsäure waren aber sehr deutlich, wenn auch wenig, Tropinformen vorhanden. Von Hyoscyamin war keine Spur zu sehen. Ein fast gleiches Ergebnis zeigte die Sublimation bei 1180. Ebenfalls wieder keine Spur von Hvoscyamin, dafür aber sehr deutlich Tropin, ein klein wenig mehr wie bei 97°. Bei einer Temperatur von 120 bis 125° begann ganz wenig Hyoscyamin zu sublimieren. Dafür fand sich jetzt kein Tropin mehr vor. Hyoscyamin war dabei noch nicht geschmolzen. Erst bei einer Temperatur von 140 bis 1450 bildete sich im Sublimat ein ganz schwacher Belag. Kristalle wurden jedoch nicht ausgebildet. Jodwasserstoffsäure zeigte schon messenhaft Hyoscyamin an. Von Tropin war nichts zu sehen. Bei einer Temperatur von 200 bis 2050 bildeten sich in dem amorphen Sublimat nach zwei Tagen dünne Haarbüschel aus. Nach einer Woche waren mächtige Rosetten vorhanden. Der Mikroschmelzpunkt lag bei 108°. Jodwasserstoffsäure zeigte reichlich Hyosevamin, aber kein Tropin an. Bei Temperaturen von 220 bis 2250 und 240 bis 245° zeigte sich ebenfalls ungefähr das gleiche Bild. Es war überall Hyoscyamin aber kein Tropin vorhanden. Da Tropin in den zwei ersten Sublimaten vor dem Hyoscyamin bei niedriger Temperatur auftrat und dann bei der Sublimationstemperatur des Hyoscyamins nicht mehr greifbar war und auch in den späteren Sublimaten nicht mehr auftrat, trotzdem hier die Temperatur für eine Abspaltung aus dem Hvoscyamin viel günstiger gewesen sein mußte, so mußte man wohl annehmen, daß das Tropin schon vorgebildet vorlag. Da das zur Sublimation verwendete Hyoscyamin sicher schon 10 bis 15 Jahre alt war, so war es wahrscheinlich, daß in ganz geringen Mengen eine Spaltung des Hyoscyamins, das ja ziemlich leicht einer Spaltung zugänglich ist, eingetreten war und daher das Tropin stammte oder schon beim damaligen Aufarbeitungsgang entstanden war.

Die Sublimation nach Aufschluß mit Kalziumhydroxyd zeigte im Wesen keine überraschenden Ergebnisse. Es zeigte sich nur, daß hier das Hyoscyamin sehr leicht, wenigstens einer teilweisen Spaltung zugänglich war. Schon bei einer Sublimationstemperatur von 125 bis 1300 und einer Dauer von einer Stunde zeigte sich schon neben dem Hyoscyamin, das die Hauptmenge ausmachte, auch das Tropin in wenigen Formen. Dieses Resultat wurde dann auch im Wesen bei den Sublimationstemperaturen von 145 bis 1500 und 200 bis 2050 festgehalten, nur trat ein klein wenig mehr Tropin auf. Der Hauptteil war jedoch ungespaltenes Hyoscyamin.

Für die Isolierung von Atropin und Hyoseyamin durch Sublimation kam daher bei Aufspaltung mit Kalziumhydroxyd nur die Temperatur von 145 bis 150° in Betracht und auch hier war schon zu berücksichtigen, daß schon geringe Mengen von Tropin aufgespalten wurden. Eine vollständig intakte Trennung war nicht möglich.

Bei der Spaltung mit 30% Natronlauge verhielt sich Hyoscyamin ganz ähnlich wie Atropin. Bei der Temperatur von 150° und einer Sublimationsdauer von  $^3/_4$  Stunden war schon beinahe das gesamte Hyoscyamin in Tropin gespalten. Bei 190 bis 200° fanden sich nur mehr minimale Mengen vor.

#### VI. Scopolamin

Scopolaminhydrochlorid lieferte bei der Sublimation im Vakuum ohne Spaltmittel folgendes Resultat:

Bei einer Temperatur von 130 bis 140° und einer Sublimationsdauer von 3/4 Stunden, konnte ein tröpfchenförmiges Sublimat gewonnen werden, das sich aber nicht in Kristalle umlagerte und auch nicht mit Alkohol oder Chloroform umkristallisiert werden konnte. Die Reaktion mit Goldehlorid + Kaliumbromid und Jodwasserstoffsäure ergab nur die Anwesenheit von reinem Scopolamin. Bei Temperaturen von 170 bis 1800 und 190 bis 2000 ergab sich das gleiche Resultat, es war noch keine Spaltung in Scopolin eingetreten. Bei Sublimation mit Kalziumhydroxyd zeigte sich, daß das Scopolamin gegen Spaltung ziemlich beständig war. Bei Temperaturen von 145 bis 150° und 190 bis 200° konnte nur reines Scopolamin nachgewiesen werden. Verwendete man aber zur Spaltung 30% Natronlauge, so zeigte sich sofort ein anderes Bild. Bei einer Temperatur von 200° fand sich stellenweise noch ungespaltenes Scopolamin vor, die Hauptmasse bestand jedoch schon aus Scopolin, wie durch Reaktion mit Goldehlorid + Kaliumbromid eindeutig nachgewiesen werden konnte. Bei 220° und einer Sublimationsdauer von 3/4 Stunden war überhaupt nur mehr Scopolin vorhanden.

Im allgemeinen zeigte sich also bei der Sublimation der Alkaloide und ihrer Spaltprodukte, daß letztere bedeutend schöner sublimierten, daß aber auch sie bei direkter Spaltung aus den Alkaloiden zunächst nur tröpfehenförmige Sublimate lieferten. Auch konnte bei der Sublimation nie beobachtet werden, daß sich Hyoscyamin in die racemische Form, in das Atropin umgewandelt hätte.

Anschließend an diese Ergebnisse wurde dann noch die Sublimation mit einem Gemisch von Alkaloiden und ihren Spaltprodukten versucht.

1. Atropinsulfat + Hyoscyamin + Scopolamin ohne Aufschlußmittel bei  $150^{\circ}$  eine Stunde sublimiert zeigten im Sublimat mit Jodwasserstoffsäure zuerst Hyoscyamin und wenig Tropin an.

Typische Atropinformen traten nur ganz minimal erst nach längerer Zeit auf. Mit Goldchlorid + Kaliumbromid zeigten sich Scopolamin und außerdem noch die Tropin-Scopolinformen. Ob das Scopolin in dem Fall wirklich da war, ließ sich, da mit Jodwasserstoffsäure Tropin angezeigt wurde, nicht mehr entscheiden.

Verwendete man bei gleicher Versuchsanstellung Kalziumhydroxyd als Aufspaltungsmittel, so zeigte sich das gleiche Ergebnis, nur war etwas mehr Tropin vorhanden. Die Hauptmenge bestand jedoch noch aus den ungespaltenen Alkaloiden.

Kombinierte man die drei Alkaloide noch mit einem Spaltprodukt, so ließ sich das dann natürlich von vornherein reichlich im Sublimat nachweisen.

2. Atropinsulfat + Hyoscyamin + Scopolamin mit 30% Natronlauge aufgeschlossen und eine Stunde bei 190 bis  $200^{\circ}$  sublimiert zeigten zum Großteil Spaltung, doch waren auch die reinen Alkaloide noch im Sublimat nachzuweisen.

Als Gesamtresultat der Sublimation ergab sich also die Möglichkeit einer Isolierung der drei Alkaloide. Geringe Mengen der Spaltprodukte Tropin und Scopolin ließen sich jedoch nicht einwandfrei feststellen, da sie auch schon in kleinen Mengen aus den Alkaloiden abgespalten werden konnten.

# Nachweis der Alkaloide und ihrer Spaltprodukte in der Pflanze

Nachdem in den vorhergehenden Versuchen die drei Alkaloide, sowie ihre Spaltprodukte, so weit es für die Ausarbeitung eines mikrochemischen Nachweises in Betracht kam, untersucht waren, konnte an den Nachweis in der Pflanze gegangen werden.

I. Zu diesem Zwecke wurde zuerst einmal versucht, durch direkte Reaktion im Gewebeschnitt die Alkaloide zu charakterisieren. Die Versuche ergaben folgende Resultate: Gewebeschnitte vom Blatte der Atropa Belladonna lieferten beim Versetzen mit Jodwasserstoffsäure

sofort keine merkliche Fällung. Erst nachdem die Präparate einen Tag in feuchter Kammer lagen, ließ sich ziemlich reichliche Fällung konstatieren. Es traten kleine rotbraune bis schwarze Kriställchen auf, über deren spezifische Natur sich jedoch gar nichts sagen ließ. Schr gut zu einem allgemeinen Nachweis ließ sich das in der Literatur überall angegebene Jodjodkalium verwenden. Es trat auch hier sofort keine Fällung auf, doch waren nach einem Tag in feuchter Kammer massenhaft rotbraune bis schwarzbraune Kristallsternehen und Nadeln ausgebildet. Welchem Alkaloide jedoch die Fällung angehörte, war unmöglich zu sagen. Genau das gleiche Resultat wie mit Jodjodkalium konnte auch mit Chlorzinkjod und Jodlösung erzielt werden.

Kaliumwismutjodid oder Kaliumquecksilberjodid ließen sich zum Nachweis nicht heranziehen. Es war keine deutliche Fällung zu bemerken. Gleich stand es mit Brombromkalium oder Bromwasser. Es trat weder sofort, noch nach einiger Zeit oder nach einem Tage in feuchter Kammer eine charakteristische Fällung ein. Ebenso zeigten nur negative Resultate Jodkalium + Wasserstoffsuperoxyd + Spur Säure, Pikrinsäure oder Goldchlorid + Kaliumbromid. Nur mit Goldchlorid allein konnten gelbe Tröpfchen erzielt werden.

II. Da also diese Reaktionen nur einen Aufschluß über den Gesamtgehalt an Alkaloiden geben konnten, und das auch nur dann, wenn ziemlich reichlich Alkaloid vorhanden war, so mußte nach einem andern Weg zur Bestimmung der Alkaloide gesucht werden. Als solcher kam vor allem in Betracht die Extraktion der Alkaloide mit einem geeigneten Lösungsmittel. Als solches wurde zuerst wiederum Chloroform + wenig Ammoniak versucht, das ja von Rosenthaler in die Alkaloidmikrochemie eingeführt wurde. Und in der Tat erwies es sich als das ausgezeichnetste und einzig mögliche Mittel für einen spezifischen Nachweis der Alkaloide bei der Extraktion. Der Weg war dabei folgender: Die klein zerriebenen Pflanzenteile wurden im Mikroextraktionsapparat von Klein<sup>17</sup> mit Chloroform + wenig Ammoniak versetzt und dann wurde, um das Alkaloid möglichst quantitativ herauszubekommen, 115 bis 2 Stunden bei Siedetemperatur extrahiert. Als Beispiel sei hier die Extraktion eines Blattes von Atropa Belladonna (frisch und getrocknet) angeführt. Im abfiltrierten Extrakte wurden die Reaktionen durchgeführt und zeigten folgendes Ergebnis:

Jodwasserstoffsäure rief sofortkeine Fällung hervor. Nach 2 bis 3 Stunden – am besten zu beobachten nach einem Tag in feuchter Kammer — trat jedoch herrliche Reaktion ein. Die Kristalle waren meist noch schöner und reiner ausgebildet, als wie sie mit reinen Substanzen erhalten werden konnten, zeigten jedoch genau die gleichen Kristallformen. Hier, bei Atropa Belladonna, trat zu  $99^{\circ}_{\circ}$  reines Hyoscyamin auf und nur in ganz geringen Spuren war auch wahrscheinlich Atropin vorhanden. Wie

schon früher (siehe S.13) erwähnt wurde, war es nicht möglich, Atropin, falls es nur in Spuren auftrat, eindeutig vom Hyoscyamin zu unterscheiden.

Mit Jodjodkalium erfolgte sofort massenhafte Fällung braunschwarzer, kleiner Kristallstäbehen, über deren Zugehörigkeit man nicht sieher entscheiden konnte. Aber auch typische Hyoscyaminformen waren reichlich vorhanden. Mit Chlorzinkjod oder Jodlösung kamen die gleichen Resultate. Es waren auch hier herrlich ausgebildete Kristalle vorhanden, daneben aber immer auch Formen, von denen man nie mit Sicherheit sagen konnte, welchem Alkaloid sie angehörten. Auch Kaliumwismutjodid konnte zum Teil Formen geben, wie sie Jodwasserstoffsäure lieferte, aber auch hier traten wieder Nebenformen auf.

Goldchlorid + Kaliumbromid lieferte die Hyoscyaminformen und Bäumchenformen, von typischen Scopolaminformen war nichts zu sehen. Auch Goldchlorid allein, das bei reinen Substanzen mit Hyoscyamin immer nur Tröpfchenfällung geliefert hatte, konnte hier, bedingt durch das Chloroform — wie sieh in einer Hyoscyaminchloroformlösung mit Goldchlorid eindeutig zeigen ließ —, prismatische, hellgelbe, aber sehr labile Kristalle geben, die sich von den Scopolaminformen des Goldchlorids ohneweiters unterscheiden ließen. Zur Sicherheit wurde auch der Mikroschmelzpunkt des Produktes bestimmt, der bei 45 bis 50° lag, sich also weit von dem der analogen Scopolaminformen von 180 bis 182° unterschied. Es erwies sich also auch im Chloroform + Ammoniakextrakt Jodwasserstoffsäure als das beste Reagens.

Als Beispiele, wo Atropin in ungefähr gleicher Menge neben dem Hyoscyamin nachgewiesen werden konnte, seien erwähnt die Extraktion mit dem Mark eines Rhizoms von Atropa Belladonna (frisch, im Herbst untersucht), sowie mit dem Stengel eines eben austreibenden, unterirdischen Frühjahrssprosses (frisch) dieser Pflanze. Der Nachweis konnte nur durch die Jodwasserstoffsäure-Reaktion geliefert werden, wobei die schon früher beim Atropin erwähnten Formen sehr charakteristisch auftraten. Die übrigen Reagentien lieferten zwar ebenfalls schöne Kristallprodukte, doch war eine genauere Unterscheidung unmöglich. Scopolamin war hier ebenfalls nicht vorhanden.

Da also nun tatsächlich Atropin gefunden werden konnte, war die Frage zu lösen, ob dieses Atropin auch wirklich in der lebenden Pflanze vorkam oder ob es erst irgendwie sekundär entstanden war. Dabei war zu berücksichtigen, daß auch bei der Extraktion mit Chloroform + Ammoniak bei Siedetemperatur eventuell, wenn es auch von vornherein nicht anzunehmen war, doch eine teilweise Racemisierung des Hyoscyamins zu Atropin hätte stattfinden können. Es wurden daher Parallelversuche mit reinem Hyoscyamin angestellt, die ergaben, daß bei Siedetemperatur und einer Extraktionsdauer von zwei Stunden keine Spur von Racemisierung zu bemerken war. Erst

nach Zusatz von einigen Tropfen 30° eiger Natronlauge konnte bei gleicher Extraktionsdauer mit Chloroform + Ammoniak sehr deutlich das Auftreten von Atropin beobachtet werden, aber auch hier war noch zur Hälfte Hyoscyamin vorhanden. Von einer Spaltung in Tropin konnte keine Rede sein. Die Extraktion bot also Gewähr dafür, daß nur die in der Pflanze schon nativ vorhandenen Alkaloide, sowie ihre Spaltprodukte dann bei der Reaktion gegriffen werden konnten und daß nicht etwa Fehlerquellen durch sekundäre Spaltungen bei der Extraktion in Betracht kamen. Atropin war also tatsächlich in der Pflanze vorhanden. Um auch möglichste Gewißheit dafür zu haben, ob Atropin auch in der lebenden frischen Pflanze auftritt, wurde noch folgender Versuch ausgeführt: Es wurden die jungen frischen Frühjahrssprosse von Atropa Belladonna, bei denen sich, wie vorhin erwähnt, Atropin vorgefunden hatte, solange die Zellen noch lebten, in einem Zentrifugengläschen mit heißem Chloroform + Ammoniak übergossen, im nächsten Moment, ungefähr fünf Minuten zentrifugiert, dann sofort in die bereitstehenden Extraktionsapparate gegeben und 1½ Stunden extrahiert. Im Filtrat des Extraktes war wieder Atropin zu greifen. Nach dem Ergebnis dieses Versuches war ziemlich große Wahrscheinlichkeit vorhanden, daß das Atropin auch wirklich schon in der lebenden Pflanze vorhanden war und nicht erst postmortal durch Enzymtätigkeit aus dem Hyoseyamin racemisiert wurde, da ja das Übergießen mit heißem Chloroform - Ammoniak und das sofortige Zentrifugieren wohl sehr rasch den Tod der Zellen herbeiführte und iede postmortale Enzymtätigkeit ausschaltete.

Überdies wurden gleich große und gleich alte Blätter frisch und getrocknet untersucht. Es wurden in beiden Fällen die gleichen Alkaloide in annähernd gleicher Menge gefunden. Dasselbe ließ sich auch im Rhizom (siehe S. 39, 40, 44) und jungen Trieben (S. 44, 45) feststellen und ist in den folgenden Untersuchungen immer wieder belegt. Eine Umwandlung einer Base in die andere (besonders von Hyoscyamin in Atropin) konnte also wenigstens bei unserer vorsichtigen und schnellen Trocknung (im dunklen, warmen Raum bei etwa 30° C) nie konstatiert werden. Damit ist auch diese Frage geklärt und fällt eine eventuelle Fehlerquelle bei der Erfassung der nativ in der Pflanze vorkommenden Tropabasen weg. Die gefundenen Basen sind die tatsächlich in der lebenden Pflanze vorhandenen. Atropin ist nativ vorhanden und soweit es gefunden wird, nicht aus Hyoscyamin umgelagert.

Atropin und Hyoscyamin waren also eindeutig in der Pflanze nachgewiesen. Wie stand es aber mit dem Scopolamin, das ja, wie makrochemische Befunde angeben, in viel geringerer Menge

neben den zwei anderen Alkaloiden vorkommt? Als Beispiel für den Scopolaminnachweis sei eine typische Scopolaminpflanze, Datura arborea, angeführt. Besonders reich an Scopolamin war dabei die Korolle. Als bestes, ja einziges Mittel, Scopolamin im Extrakt nachzuweisen, kam wieder nur die Extraktion mit Chloroform + Ammoniak in Betracht. Trotzdem mit den verschiedensten Lösungsmitteln die Extraktion versucht wurde, waren alle Bemühungen, in diesen Extrakten das Scopolamin dann nachzuweisen, vergebens. Im Filtrat des Chloroform — Ammoniakextraktes ergaben die Reaktionen folgendes Resultat: Jodwasserstoffsäure gab zunächst keine Reaktion. Nach einem Tage in feuchter Kammer war jedoch mächtige Reaktion zu bemerken. Die Kristalle waren schwarz und zeigten die Formen, wie sie Abb. 3b zeigt. Daneben waren auch einige prismatisch ausgebildete Kristalle vorhanden, wie sie sonst mit reinem Scopolaminhydrochlorid kamen und wie sie Abb. 3a kennzeichnet. Es war also massenhaft Scopolamin, und zwar nur Scopolamin vorhanden. Hyosevamin, das ebenfalls in Datura arborea, wenn auch in geringerer Menge vorhanden war, trat in der Korolle nicht auf. Jodjodkalium lieferte hier nur Tröpfehen. Goldehlorid + Kaliumbromid zeigte die Anwesenheit von Scopolamin durch mächtig ausgebildete Fiedern an, wie sie Abb. 4 zeigt. Goldchlorid allein gab die gleichen Fiedern, nur waren sie noch etwas zarter und hellgelb. Beide Fällungen glichen genau denen mit reinem Scopolaminhydrochlorid. Falls im Filtrat des Extraktes noch überschüssiges Ammoniak vorhanden war, so mußte dies im Scheidetrichter davon getrennt werden, weil sonst die Reaktion mit Goldchlorid + Kaliumbromid oder Goldchlorid gestört wurde.

Was den Nachweis der beiden basischen Spaltprodukte, des Tropins und Scopolins, anlangt, so wird davon noch später in speziellen Fällen die Rede sein.

Neben der Extraktion mit Chloroform + Ammoniak wurden auch noch andere Lösungsmittel zur Reaktion verwendet. Nur in zwei Fällen konnte dabei noch ein positives Resultat erzielt werden und das war bei der Extraktion mit Alkohol oder mit Methylalkohol. Das Ergebnis war in beiden Fällen das gleiche. Atropa-Blätter gaben bei der Alkoholextraktion mit Jodwasserstoffsäure ein ganz schönes Resultat. Es waren nach einem Tage in feuchter Kammer reichlich Hyoscyaminformen vorhanden. Sehr gut bewährte sich im Alkoholextrakt Jodjodkalium, das sofort eine außerordentlich starke Fällung von kleinen Hyoscyaminformen gab. Schlechtere Reaktionen gaben Chlorzinkjod und Jodlösung. Brombromkalium gab nur wenig gelbe Tröpfchen. Goldchlorid + Kaliumbromid oder Goldchlorid allein ergaben massenhaft Tröpfchenfällung, aber keine Kristalle und ließen sich für den Scopolaminnachweis überhaupt nicht heranziehen. Kaliumwismutjodid konnte nur eine amorphe Fällung, aber keine Kristalle liefern. Die Extraktionen mit Chloroform + Ammoniak, Alkohol und Methylalkohol ließen sich natürlich auch bei gewöhnlicher Temperatur durchführen, nur war dann die optimale Dauer der Extraktion ungefähr zwei Tage. Das Ergebnis war genau das gleiche.

III. Die zweite Möglichkeit, die Alkaloide rein aus der Pflanze herauszubekommen, bestand in ihrer Sublimation. Mit reinen Substanzen hatte sich zur Isolierung von Atropin und Hyoscyamin als beste Sublimationstemperatur 145 bis 150° ergeben. Dabei war aber schon teilweise Spaltung des Hyoscyamins eingetreten. Hier, bei der direkten Sublimation aus der Pflanze zeigte sich nun, daß man mit der Temperatur bedeutend höher hinaufgehen mußte, um ein optimales Sublimat zu bekommen und daß man dies auch tun konnte, ohne dabei Spaltung in Tropin befürchten zu müssen. Die Sublimation des Atropa-Blattes zeigte dabei folgendes Ergebnis: Die klein zerriebenen Blattstückchen wurden im Sublimationsschälchen mit einem Tropfen Kalkmilch versetzt — ohne Aufschlußmittel gab die Sublimation nie volle Ausbeute und dann bei einer Temperatur von 170 bis 1800 — bei niedrigeren Temperaturen trat kein Sublimat auf — zwei Stunden sublimiert. Es bildete sich dabei ein körniges Sublimat, das sich nicht umkristallisieren ließ und mit Jodwasserstoffsäure nach einem Tage in feuchter Kammer ganz wenig Hyoscyaminfällung gab. Bei einer Temperatur von 200 bis 210<sup>o</sup> war das Sublimat am besten ausgebildet, es fanden sich schöne Hyoscyamin-Jodwasserstoffsäure-Kristalle und daneben auch ganz wenig Atropinformen. Es zeigte sich dann aber später noch, daß sich die Sublimation für eine eindeutige Trennung des Atropins vom Hvoscvamin nicht heranziehen ließ, sondern daß dafür nur die Extraktion in Betracht kam. Bei einer Temperatur von 230 bis 240°, wo das Sublimat ganz schön war, waren aber schon wenige Tropinformen zu bemerken. War Scopolamin in der Pflanze in geringer Menge vorhanden, so war es nicht möglich, es durch Sublimation nachzuweisen. Ein solcher Fall war z. B. bei der Wurzel von Scopolia carniolica gegeben. Es wurde eindeutig bei der Extraktion wenig Scopolamin neben sehr viel Hvoscyamin nachgewiesen. Die Sublimation zeigte folgendes Resultat. Bei Aufschluß mit Kalziumhydroxyd, einer Sublimationstemperatur von 210 bis 2200 und einer Dauer von 11/2 Stunden war im Sublimat mit Jodwasserstoffsäure sehr viel Hyoscyamin vorhanden, von Scopolamin zeigte sich nichts. Mit Goldchlorid + Kaliumbromid oder Goldchlorid trat sofort reichlich Tröpfchenfällung auf, aus der sich aber weder nach kurzer noch nach längerer Zeit in feuchter Kammer Scopolaminformen entwickelten. Da sich bei einer großen Anzahl von Sublimaten, bei denen auch die Temperatur variiert wurde, Scopolamin nirgends greifen ließ, wurde auch der Versuch gemacht, Scopolamin anzureichern. Es wurde der eingetrocknete Chloroform + Ammoniakextrakt sublimiert. Dabei zeigten sich große Massen von Hyoscyamin im Sublimat, Scopolamin war jedoch ebenfalls nicht auffindbar, das Scopolamin war doch in zu geringer Menge vorhanden. Das gleiche Resultat zeigte die Sublimation eines Alkoholextraktes. War jedoch Scopolamin in größeren Mengen in der Pflanze vorhanden.

so gelang auch der Nachweis durch Sublimation. Als Beispiel möge wieder die Scopolaminpflanze Datura arborea dienen. Wurden Stückchen von der Korolle nach Aufschluß mit Kalziumhydroxyd bei 200 bis 210° sublimiert, so traten im Sublimat mit Jodwasserstoffsäure die typischen schwarzen Scopolaminkristallbüschel auf, mit Goldchlorid + Kaliumbromid oder Goldchlorid war mächtige Ausbildung der Scopolaminfiedern zu sehen. Atropin und Hyoscyamin traten nicht auf.

Eine weitere Aufgabe war die Spaltung der Alkaloide in Tropin und Scopolin. Als Aufschlußmittel kam hier 30%-ige Natronlauge in Betracht, Während sich mit reinen Substanzen diese Spaltung schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen quantitativ durchführen ließ, zeigte es sich hier, daß bedeutend höhere Temperaturen notwendig waren, um optimale Spaltung durchzuführen. So wurde z. B. bei der Wurzel von Scopolia carniolica Tropinspaltung durchgeführt. Bei Aufschluß mit 30%-iger Natronlauge war bei Temperaturen unter 230° keine Spur von Tropin im Sublimat nachzuweisen. Erst von 230° angefangen traten ganz wenig Tropinformen auf. Als optimale Spaltungstemperatur wurde dann 250 bis 260° bei einer Sublimationsdauer von einer Stunde gefunden. Im Sublimat ließen sich sowohl mit Jodwasserstoffsäure die mattbraunen Tropinformen, sowie auch mit Goldchlorid + Kaliumbromid und Goldchlorid die typischen Tropinkristalle reichlich nachweisen. Für die Scopolinspaltung mußte eine Pflanze genommen werden, die nur Scopolamin enthielt, da man ja sonst nicht sagen konnte, ob es sich hier um Scopolin oder Tropin handelte. Das war der Fall bei der Korolle von Datura arborea. Die Scopolinspaltung ließ sich auch ohne weiteres durchführen. Bei der Temperatur von 250 bis 260° und einer Sublimationsdauer von 1½, Stunden war massenhaft Scopolin mit Goldchlorid + Kaliumbromid nachweisbar. Wenn es sich aber darum handelte, nachzuweisen, ob Tropin oder Scopolin schon in der Pflanze gespalten vorlägen, konnte man durch die Sublimation keine endgültige Entscheidung treffen, sondern mußte hier unbedingt die Extraktion heranziehen, die ja eine sichere Entscheidung gestattete. Denn wenn sich auch in der Pflanze, wie soeben angeführt wurde, die Tropin- und Scopolinspaltung verhältnismäßig schwer durchführen ließ, so war doch an die Möglichkeit zu denken, daß bei der Sublimation durch irgend einen Zufall, z. B. durch eine kleine Temperaturschwankung, Tropin oder Scopolin aus den Alkaloiden abgespalten wurde und dann ein falsches Resultat vortäuschte.

## Vorkommen und Verteilung von Atropin, Hyoscyamin und Scopolamin in den Solanaceen

Nachdem so die Möglichkeit eines mikrochemischen Nachweises der drei Alkaloide, sowie ihrer zwei basischen Spaltprodukte gegeben war, konnte man darangehen, die Verteilung und ihren Wandel innerhalb der Pflanze zu untersuchen. Zuerst wurde die Verteilung der Alkaloide in allen erreichbaren als Trapaalkaloide führend angegebenen Pflanzen bestimmt.

Bei der Extraktion wurde im Folgenden immer, soweit es möglich war, die gleiche Menge von Ausgangssubstanz, nämlich 0,2 g Pflanzenpulver verwendet. Es genügte aber, falls die Alkaloide reichlich vorhanden waren, 0,001 g Pflanzenpulver, um sie eindeutig nachzuweisen. Die Zahl der Kreuzchen, die in den nun folgenden Tabellen für die Bezeichnung der jeweils vorhandenen Alkaloidmenge verwendet wurden, gibt die relative Menge des Reaktionsproduktes an, und zwar bedeutet:

```
0 = kein Reaktionsprodukt erhalten;

+ = etwa 1 \gamma Alkaloid vorhanden

+++ = etwa 2 \gamma Alkaloid vorhanden;

++++ = etwa 5 bis 10 \gamma Alkaloid vorhanden;

+++++ = etwa 50 bis 100 \gamma Alkaloid vorhanden;
```

## 1. Atropa Belladonna

Untersucht wurde eine mehrjährige Pflanze aus dem Hof der Wiener Universität, und zwar im Herbst. Das Material war vorsichtig (dunkel) getrocknet.

Die Untersuchungen zeigten folgendes Ergebnis.

```
Rhizom: Mark:
I. Direkte Reaktion im Gewebeschnitt:
Jodwasserstoffsäure:
                           +++++ Gesamtalkaloid
Jodjodkalium:
                           +++++
Chlorzinkjod:
II. Sublimation: Ca(OH)_2, 210 bis 220°, 1\frac{1}{2} Stunden.
                           ++++ Hyoscyamin
+ Atropin (wah
Jodwasserstoffsäure:
                                      Atropin (wahrscheinlich!
                                         siehe S. 14, 32)
Goldchlorid + Kaliumbromid:
                                      rotbraune Tröpfchen
III. Extraktion mit Chloroform + Ammoniak:
Jodwasserstoffsäure:
                           ++++
                                       Hvosevamin
                           +++++ Atropin
Jodjodkalium:
                           +++++ Hyoseyamin, Atropin nicht
                                       deutlich unterscheidbar
```

+++++ Hyoseyamin, Atropin nicht kenntlich

Chlorzinkjod:

Chlorzinkjod:

Goldchlorid:

Goldehlorid + Kaliumbromid:

Kaliumwismutjodid: +++++ Stäbchen von rotbrauner Farbe Goldchlorid + Kaliumbromid: +++++ Hyoscyamin Goldchlorid: +++++ Hyoscyamin Ergebnis: Sehr viel Hyoscyamin und noch etwas mehr Atropin. Rhizom: Holz: I. Direkte Reaktion im Gewebeschnitt: +++++ Gesamtalkaloid Jodwasserstoffsäure: Jodjodkalium: ++++ 2.2 Chlorzinkjod: ++++ 2.9 II. Sublimation: Ca(OH)<sub>2</sub>, 210 bis 220°, 1½ Stunden. Jodwasserstoffsäure: +++++ Hvoscvamin Atropin (wahrscheinlich!) +++++ Goldchlorid + Kaliumbromid: rotbraune Tröpfchen III. Extraktion mit Chloroform + Ammoniak: Jodwasserstoffsäure: ++++ Hyoscyamin +++++ Atropin Jodjodkalium: ++++ hauptsächlich Hyoseyamin Chlorzinkjod: +++++ Kaliumwismutjodid: ++++ rotbraune Nadeln Goldchlorid + Kaliumbromid: +++ Hyoscyamin ++++ Goldchlorid: Hyoscyamin Ergebnis: Das Holz verhielt sich im Alkaloidgehalt so wie das Mark. Rhizom: Rinde: I. Direkte Reaktion im Gewebeschnitt: Jodwasserstoffsäure: +++++ Gesamtalkaloid Jodiodkalium: ++++ Chlorzinkjod: ++++ II. Sublimation: Ca(OH)<sub>2</sub>, 220 bis 230°, 1½ Stunden. Jodwasserstoffsäure: +++ Hvoscvamin ++++ Atropin (wahrscheinlich!) Goldehlorid + Kaliumbromid: rotbraune Tröpfehen III. Extraktion mit Chloroform + Ammoniak: Jodwasserstoffsäure: ++++ Hyoscyamin +++++ Atropin Jodjodkalium: ++++ Hvoscvamin und reichlich Stäbchenformen

+++++

+ + + +

Fällung, Hyoscyamin daraus

hauptsächlich Tröpfehen

kenntlich

Hyoscyamin

Ergebnis: Der Alkaloidgehalt der Rinde glich dem von Holz und Mark, kleine Schwankungen bei den einzelnen Reaktionen waren natürlich möglich.

#### Seitenwurzel:

Jodwasserstoffsäure: ++++ Gesamtalkaloid
Jodjodkalium: ++++ ,,
Chlorzinkjod: ++++ ,,

II. Sublimation:  $Ca(OH)_2$ , 210 bis 220°,  $1\frac{1}{2}$  Stunden.

Jodwasserstoffsäure: ++-+ Hyoscyamin

+ Atropin (wahrscheinlich!)
Goldchlorid + Kaliumbromid: rotbraune Tröpfehen

#### III. Extraktion mit Chloroform + Ammoniak:

Jodwasserstoffsäure: ++++ Hvosevamin ++++ Atropin Jodjodkalium: ++++ Stäbchen Chlorzinkjod: ++++ Stäbchen und Hyoscyamin Kaliumwismutjodid: ++++ Goldchlorid + Kaliumbromid: ++++ Hyoscyamin Goldchlorid: +++

Ergebnis: Atropin und Hyoseyamin ungefähr in gleicher Menge, aber schon weniger als im Rhizom.

#### Unterirdische Knospe (im Herbst abgenommen, getrocknet):

#### I. Direkte Reaktion im Gewebeschnitt:

II. Sublimation:  $Ca(OH)_2$ , 210 bis 220°,  $1\frac{1}{2}$  Stunden.

Jodwasserstoffsäure: ++++ Hyoscyamin

++++ Atropin (wahrscheinlich!)

Atropin

Goldehlorid + Kaliumbromid: Tröpfehen

### III. Extraktion mit Chloroform + Ammoniak:

Jodwasserstoffsäure:

++++

Goldchlorid: +++++ Hyoscyamır

Ergebnis: Der Alkaloidgehalt war noch ein wenig höher als im Rhizom. Atropin etwas mehr als Hyoscyamin.

Stamm: Mark:	Stamm: Holz:
I. Direkte Reaktion im	I. Direkte Reaktion im
Gewebeschnitt:	Gewebeschnitt:
Jodiodkalium: 0	Jodiodkalium: 0
Jodjodkalium: 0 Chlorzinkjod: 0	Jodjodkalium: 0   Chlorzinkjod: 0
II. Sublimation: Ca(OH) <sub>2</sub> , 190 bis 200° (200 bis 210°), 1½ Std.	II. Sublimation: Ca(OH) <sub>2</sub> , 210 bis 220 <sup>0</sup> , 1½ Stunden
Jodwasserstoffsäure: 0	Jodwasserstoffsäure: 0
Goldehlorid + Kaliumbromid: 0	Goldchlorid + Kaliumbromid: 0
III. Extraktion mit Chloro- form + Ammoniak:	III. Extraktion mit Chloro- form + Ammoniak:
Jodwasserstoffsäure: 0	Jodwasserstoffsäure: 0
Jodjodkalium: 0 Chlorzinkjod: 0	Jodjodkalium: 0 Chlorzinkjod: 0
Kaliumwismutjodid: 0	Kaliumwismutjodid:
Goldehlorid + Kaliumbromid: 0	Goldchlorid + Kaliumbromid: 0
Goldehlorid: 0	Goldehlorid: 0
Ergebnis: Es war keine Spur	Ergebnis: Auch hier keine
von Alkaloiden aufzufinden, auch	Spur von Alkaloiden.
im eingeengten Extrakt nicht.	
Stamm: I. Direkte Reaktion im Geweb	: Rinde:
Jodwasserstoffsäu	
Jodjodkalium:	0
Chlorzinkjod:	0
II. Sublimation: Ca(OH)2, 220 bis	230°, I ½ Stunden
Jodwasserstoffsäu	re: 0
Goldchlorid + Ka	lliumbromid: 0
III. Extraktion mit Chloroform	+ Ammoniak:
Jodwasserstoffsäu	
Jodjodkalium:	0
Chlorzinkjod : Kaliumwismutjod	
Goldehlorid + Ka	
Goldchlorid:	0
Ergebnis: Kein Alkaloid nach Blatt: (siehe die früher gemac	
Ergebnis: ++++ Hyoscya	
Beere: Fru	achtfleisch:
I. Direkte Reaktion im Gewebe	eschnitt:
Jodwasserstoffsäure: +++	
	+ b. +++ ,,
Chlorzinkjod: +++	29

II. Sublimation: Ca(OH)2,	190 bis 200°,	1½ Stunden
Jodwasserstoffsäure:	++	Tropin
	+	Hyoscyamin
Goldehlorid + Kaliumbromid:	+	Tropin
III. Extraktion mit Chlor	oform + An	nmoniak:
Jodwasserstoffsäure:	+++	Tropin
	++	Atropin
	+	Hyoscyamin
Jodjodkalium:	+++	gelbgrüne bis braune Formen
		(wahrscheinlich Tropin; Atropin
		und Hyoscyamin nicht wahr-
		nehmbar)
Chlorzinkjod:	+++	braune Plättchen
3	++	Nadeln
Goldehlorid + Kaliumbromid:	+	Tropin
Goldchlorid:	+	99

Ergebnis: Es war in der Hauptsache Tropin vorhanden, wenig Atropin und noch weniger Hyoscyamin. Es war dies auch der erste Fall, wo frei in der Pflanze vorkommendes Tropin konstatiert werden konnte. Daß es sich hier höchstwahrscheinlich um sekundär abgespaltenes Tropin handelte, dafür sprach der Umstand, daß das Fruchtfleisch der über Winter aufgehobenen Beere von einem Pilzmyzel durchwuchert war. Untersuchungen an frischen und trockenen Beeren verschiedener Pflanzen, die nicht von einem Pilz befallen waren, zeigten niemals Tropin.

### Samen:

I. Direkte Reaktion im	dewebeschn	itt:
Jodwasserstoffsäure:	++++	Gesamtalkaloid
Jodjodkalium:	+++	22
Chlorzinkjod:	++++	27
II. Sublimation: Ca(OH)2,	210 bis 220°,	$1\frac{1}{2}$ Stunden
Jodwasserstoffsäure:	++++	Hyoscyamin
	++	Atropin (wahrscheinlich!)
	++	Tropin
Goldehlorid + Kaliumbromid:		Tröpfchen
III. Extraktion mit Chlo	roform + A	mmoniak.
	10101111   11	шшошак.
Jodwasserstoffsäure:	+++++	Atropin
		Atropin
	+++++	Atropin Hyoscyamin
Jodwasserstoffsäure:	+++++	Atropin Hyoseyamin
Jodwasserstoffsäure:	+++++	Atropin Hyoscyamin Hyoscyamin und sehr viel
Jodwasserstoffsäure: Jodjodkalium:	+++++++++++++++++++++++++++++++++++++++	Atropin Hyoscyamin Hyoscyamin und sehr viel Stäbchen Hyoscyamin und sehr viel Stäbchen
Jodwasserstoffsäure: Jodjodkalium:	+++++++++++++++++++++++++++++++++++++++	Atropin Hyoscyamin Hyoscyamin und sehr viel Stäbchen Hyoscyamin und sehr viel
Jodwasserstoffsäure: Jodjodkalium: Chlorzinkjod:	+++++++++++++++++++++++++++++++++++++++	Atropin Hyoscyamin Hyoscyamin und sehr viel Stäbchen Hyoscyamin und sehr viel Stäbchen

Ergebnis: Der Samen führte sehr viel Alkaloid, etwas mehr Atropin wie Hyoscyamin und kein Tropin, trotzdem dieses bei der Sublimation auftrat.

Blüte (sie wurde von einer anderen Pflanze genommen):

Gesamtalkaloid

I. Direkte Reaktion im Gewebeschnitt:

Jodwasserstoffsäure:

Jodjodkalium: ++ 2.2 II. Sublimation: Ca(OH)<sub>2</sub>, 205 bis 210<sup>0</sup>, 1½ Stunden Jodwasserstoffsäure: + + + +Hvoscvamin Atropin (wahrscheinlich!) ++ Goldchlorid + Kaliumbromid: Tröpfchen III. Extraktion mit Chloroform + Ammoniak: Jodwasserstoffsäure: +++ Hyoscyamin ++ Atropin Jodjodkalium: +++ Stäbchen Chlorzinkjod: +++ Kaliumwismutjodid: hauptsächlich Nadeln +++ Goldchlorid + Kaliumbromid: 0 Goldchlorid: Hvoscvamin ++ Ergebnis: Die Blüte führte bedeutend weniger Alkaloid wie der Samen, hauptsächlich Hyoscvamin, wenig Atropin. Junge, noch vollständig unterirdische Frühjahrsknospen (frisch): I. Direkte Reaktion im Gewebeschnitt: Jodwasserstoffsäure: Gesamtalkaloid + + +Jodjodkalium: +++ Chlorzinkjod: ++ II. Sublimation:  $Ca(OH)_2$ , 210 bis 220°,  $1\frac{1}{2}$  Stunden Hvoscvamin Jodwasserstoffsäure: , ++ Goldehlorid + Kaliumbromid: Tröpfchen III. Extraktion mit Chloroform + Ammoniak: Jodwasserstoffsäure: ++++ Hyoscyamin Jodjodkalium: +++ Chlorzinkjod: ++ Kristallstäbehen Kaliumwismutjodid: +++ Stäbchen Goldehlorid + Kaliumbromid: +++ Hyoscyamin Hyoscyamin Goldehlorid: +++ Ergebnis: Es war viel Hyoscyamin vorhanden. Rhizom (kleines Stückchen im Frühjahr frisch untersucht): I. Direkte Reaktion im Gewebeschnitt: Jodwasserstoffsäure: ++++ Gesamtalkaloid Chlorzinkiod: ++++ ,, Jodjodkalium: ++++ II. Sublimation: Ca(OH)<sub>2</sub>, 205 bis 210<sup>0</sup>, 1½ Stunden +++ Jodwasserstoffsäure: Goldchlorid + Kaliumbromid: amorphe rotbraune Fällung

III. Extraktion mit Chloroform + Ammoniak.

Jodjodkalium: ++++ Fällung, auch Hyoseyamin

Chlorzinkjod: ++++ ,, Kaliumwismutjodid: ++++ Stäbehen Goldehlorid + Kaliumbromid: ++++ Hyoseyamin

Goldehlorid: ++++ ,,

Ergebnis: Sehr viel Alkaloid, das meiste Hyoscyamin, ganz wenig Atropin.

Junger, schon ganz oberirdischer Frühjahrssproß (frisch):

Stengel: Siehe frühere Angaben (S. 35).

Ergebnis: ++++ Hyoseyamin, ++++ Atropin.

## Blätter dieses Sprosses:

I. Direkte Reaktion im Gewebeschnitt:

Jodwasserstoffsäure: +++ Gesamtalkaloid
Jodjodkalium: +++ ,,,
Chlorzinkjod: ++ ,,,

II. Sublimation: Ca(OH)<sub>2</sub>, 210 bis 220°, 1½ Stunden

 $egin{array}{lll} \mbox{Jodwasserstoffsäure:} & +++ & \mbox{Hyoscyamin} \\ \mbox{Goldchlorid} + \mbox{Kaliumbromid:} & \mbox{amorphe Fällung} \end{array}$ 

III. Extraktion mit Chloroform + Ammoniak:

Jodwasserstoffsäure: ++++ Hyoseyamin

Jodjodkalium: ++++ Fällung, auch Hyoseyamin

Chlorzinkjod: +++ ,, ,, Kaliumwismutjodid: ++++ Stäbehen

Goldehlorid + Kaliumbromid: ++++

Goldehlorid: ++++

Hyoscyamin

++++

Ergebnis: Sehr reichlich Hyoscyamin

Ergebnis: Sehr reichlich Hyoscyamin.

Gesamtergebnis: Atropa Belladonna erwies sich als eine Pflanze die sehr reich an Alkaloid war. Vorhanden war Hyoscyamin und in gewissen Organen, wie im Rhizom, im Samen, in unterirdischen Knospen und zu gewissen Zeiten, im Herbste sogar überwiegend, Atropin. Im Frühjahr, wo im Rhizom, in den unterirdischen Knospen und in einem oberirdischen Sproß der Alkaloidgehalt ein klein wenig zurücktrat, fand sieh in der Hauptsache Hyoscyamin vor. Auffallend war hier, abgesehen von dem Tropinvorkommen in der Beere, die Tatsache, daß sich im Stamm keine Spur von Alkaloid nachweisen ließ. Das Maximum an Alkaloid fand sich im Rhizom, im Samen und in unterirdischen Knospen vor. Die Blüte führte weniger Alkaloid wie der Samen. Ziemlich reichlich war das Alkaloid im Blatt und in den Seitenwurzeln vorhanden. Scopolamin konnte gegenüber anderen Angaben nie gefunden werden.

Auch in allen folgenden Versuchen wurde der Nachweis der Alkaloide durch direkte Reaktion im Gewebeschnitt, durch Sublimation und Extraktion aus dem Gewebe mit allen im *Atropa*-Beispiel verwendeten Reagentien durchgeführt. Aus Gründen des Raumes und der Übersicht sollen aber im folgenden nur die Gesamtergebnisse in Tabellenform gebracht werden.

 $2a.\ Hyoscyamus\ niger$  Untersucht wurde eine einjährige Pflanze aus der biologischen Versuchsanstalt im Prater (trocken).

Organ	Aufarbeitungs- gang	Atropin	Hyosey- amin	Scopol- amin	Tropin	Scopolin	
Hauptwurzel	Sublimation	0	0	0	0	0	
Rinde	Extraktion	++	+	0	++	0	
Hauptwurzel	S	0	0	0	0	0	
Holz	E	0	0	0	0	0	
Hauptwurzel	S	0	0	0	0	0	
Mark	E	0-+	0	0	++	0	
Nebenwurzel	S	0	0	0	0	0	
	E	++	0	0	+	0	
Stengel	S	0	0	0	0	0	
Rinde	E	0	+	0	0	0	
Stengel	S	0	0	0	0	0	
Holz	E	0	0	0	0	0	
Stengel	S	. 0	0	0	0	0	
Mark	E	0	0	0	0	0	
Blatt	S	0	0	0	0	0	
	E	0	+	0	0	0	
Blüte	S	0	+	0	0	0	
	E	0	+	+++	+++	0	
Fruchtkelch	S	0	0	0	++++	0	
	E	0	0	+++	++	0	
Samenkapsel	S	0	0	0	++++	0	
*	E	0	+ 1	+++	++	0	
Samen	S	0	+	+++	0	0	
	E	0	++++	+++	0	0	

Gesamtergebnis: Die Hauptwurzel führte in der Rinde wenig Atropin und Tropin, in Spuren Hyoscyamin, im Holz war kein Alkaloid anzutreffen, das Mark enthielt wenig Tropin und Spuren von Atropin. In den Nebenwurzeln fand sich wenig Atropin und in geringer Menge Tropin. Der Stengel war, abgesehen von Spuren von Hyoscyamin, alkaloidfrei. Ebenso verhielt sich das Blatt. Die Blüte führte neben wenig Tropin und neben Spuren von Hyoscyamin Scopolamin. Im Fruchtkelch fand sich Scopolamin und Tropin, in der Samenkapsel außer Scopolamin und Tropin Spuren von Hyoscyamin. Im Samen bestand die

Hauptmenge des Alkaloides aus Hyoscyamin, daneben war auch ziemlich viel Scopolamin vorhanden.

Auffallend war hier bei Hyoscyamus niger das reichliche Auftreten von Tropin. Da die verwendete Pflanze nicht frisch, sondern getrocknet war, kam nur eine sekundäre Spaltung der Alkaloide in Betracht. Anderseits wurden später sehr viele getrocknete Pflanzen untersucht, ohne daß dabei Tropin gefunden wurde. Da langsam getrocknete Pflanzen oder feucht gewordenes Trockenmaterial entweder durch Autolyse oder Pilzbefall immer Spaltungen zeigen, ist wohl auch hier die Ursache darin zu suchen. Auffallend war weiters, daß der allgemeine Alkaloidgehalt der ganzen Pflanze bedeutend hinter dem von Atropa Belladonna zurücktrat. Scopolamin, das hier zum ersten Mal auftrat, fand sich nur in Frucht und Blüte vor, während die übrigen Organe frei davon waren.

Bei einer Reihe von Hyoscyamus-Arten, die nun untersucht wurden, konnte folgende Verteilung der Alkaloide gefunden werden.

2b.	Hyoscyamus	s niger	var. $p$	allidus	(Herbarmaterial)	
						_

Organ	Aufarbeitungs- gang	Atro-	Hyoscy- amin	Scopol- amin	Tropin	Sco- polin	Anmerkung
Wurzel	Sublimation	0	0	0	++	0	Kein Tropin,
	Extraktion	0	++++	0	0	0	trotzdem
Stengel	S	0	1 ++	0	0	0	es im Su-
Ŭ.	E	0	+++	0	0	0	blimat auf-
Blatt	S	0	0	0	0	0	trat
	E	0	0	0	0	0	
Samen	S	0	+++	0	0	0	
	E	0	++++	0	0	0	

Gesamtergebnis: Es fand sich in allen untersuchten Organen mit Ausnahme des Blattes, das alkaloidfrei war, nur Hyoscyamin vor, am reichsten im Samen.

3a. Hyoscyamus albus (Herbarmaterial)

Organ	Aufarbeitungs- gang	Atro- pin	Hyoscy- amin	Scopol- amin	Tropin	Sco- polin	Anmerkung
Wurzel		0	+	0	+++	0	Ziemlich
	Extraktion	0	+	0	+++	0	reichlich
Stengel	S	0	0	0	0	0	Tropin,
	E	0	0	0	0	0	sekundär
Blatt	S	0	0	0	0	0	
	E	0	0	0	0	0	
Samen	S	0	+++	0	+++	0	
	E	0	++++	0	0	0	

Gesamtergebnis: Es fand sich in der Wurzel ziemlich reichlich Tropin, das wohl auf sekundäre Spaltung zurückzuführen war, daneben auch Spuren von Hyoscyamin. In der Frucht war nur sehr viel Hyoscyamin vorhanden. Scopolamin wurde nicht gefunden.

3b. Hyoscyamus albus (Herbarmaterial, als H. major bezeichnet)

Organ	Aufarbeitungs- gang	Atropin	Hyoscy- amin	Scopol- amin	Tropin	Scopolin
Stengel		0	0	0	0	0
Blatt	Extraktion S	0	0	0	0	0
Samen	E     S	0		0	0	0
	E	0	++++	0	0	0

Gesamtergebnis: Es fand sich nur im Samen und da reichlich Hyoscyamin.

3c. Hyoscyamus albus (Herbarmaterial, als H. canariensis [varians] bezeichnet)

Organ	Aufarbeitungs- gang Atropin		Hyosey- amin	Scopol- amin	Tropin   Scopolin		
Stengel	Sublimation Extraktion	0	++	0	0	0	
Blatt	S E	0	++	0	0	0	
Samen	-	0	+ + + +     + + + +	0	0	0 0	

Gesamtergebnis: Es fand sich in allen untersuchten Organen nur Hyoscyamin, und zwar am meisten im Samen. Stengel und Blatt waren gleich alkaloidreich.

4. Hyoscyamus aureus (Herbarmaterial)

Organ	Aufarbeitungs- gang	Atro- pin	Hyoscy- amin	Scopol- amin	Tropin	Sco- polin	Anmerkung
Stengel	Sublimation Extraktion	0	0	0	0	0 0	Kein Alka- loid
Blatt	S E S E	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0	0 0 0	0 0 0 0	

Gesamtergebnis: Keine Spur von Alkaloid vorhanden. Es war auffällig, daß hier gar kein Alkaloid nachgewiesen werden konnte. Die

Pflanze schien ganz wenig oder überhaupt kein Alkaloid zu führen, denn daß im Herbarmaterial der Alkaloidgehalt so bedeutend zurückgegangen sei, war durch nichts begründet.

5.	H	uos	cu	amus	muticus	(Herbarma	terial)

Organ	Auf- arbeitungs- gang	Atro- pin	Hyoscy- amin	Scopol- amin	Tropin	Sco- polin	Anmerkung
Stengel	Sublimation Extraktion		+++++	0	+++	0 0	
Blatt	S E	0	++++	0	++++	0	Nativ kein Tropin
Samen	S E	0	+++	0	++++	0	

Gesamtergebnis: Hyoscyamus muticus erwies sich als eine außerordentlich alkaloidreiche Pflanze. Sie enthielt in allen Organen nur sehr viel Hyoscyamin, im Stengel auch etwas Atropin. Das Tropinvorkommen im Sublimat muß auf Spaltung während der Sublimation zurückzuführen sein, wenn auch die Temperatur die gleiche war wie sonst. Scopolamin wurde nicht gefunden.

Bei allen untersuchten *Hyoscyamus*-Arten war, abgesehen von *Hyoscyamus niger*, fast nur allein Hyoscyamin vorhanden. Es ist aber dabei zu berücksichtigen, daß eben nur ganz bestimmte Stadien der Pflanzen untersucht wurden und daß es so nicht ausgeschlossen war, daß in anderen Stadien auch Atropin oder hauptsächlich Scopolamin auftreten hätte können.

 $\label{eq:condition} \mbox{Hierauf wurde eine Reihe von } \textit{Datura-} \mbox{Arten auf ihren Alkaloid-gehalt untersucht.}$ 

6. Datura stramonium Untersucht wurde eine mittelgroße, getrocknete Pflanze mit Früchten.

Organ	Aufarbeitungs- gang	Atropin	Hyoscyamin	Scopol- amin	Tropin	Sco- polin
Wurzel	Sublimation	0	+	0	0	0
	Extraktion	0	++-++	0	0	0
Stengel	S	0	+	0	0	0
	E	0	++-++	0	0	0
Blatt	S	0	+++	0	0	0
	E	0	++++	+	0	0
Fruchtstiel	S	0	++	0	0	0
	E	0	+++-++	+	0	0
Samenkapsel.	S	0	++	0	0	0
	E	0	++++	0	0	0
Samen	S	0	++++	00	0	0
	E	0	+++++	0	0	0

Österr. Botan, Zeitschrift, LXXVIII, Bd., H. 1

Gesamtergebnis: Es fand sich also speziell bei dieser Pflanze von Datura stramonium in der Hauptsache Hyoscyamin, daneben aber auch wenig Scopolamin, und zwar in folgender Verteilung: Wurzel und Stengel führten nur Hyoscyamin, in Blatt und Fruchtstiel fand sich aber auch neben viel Hyoscyamin wenig Scopolamin vor. Samenkapsel und Samen, von denen besonders letzterer sehr viel Hyoscyamin führte, waren von Scopolamin frei.

7a. Datura arborea (frische Pflanzen)

		2 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00		,				
Organ	Alter	Aufarbei- tungsgang	Atro- pin	Hyosey- amin	Scopol- amin		Sco- polin	Anmerkung
Keimling	4 Wochen	Sublimation		0	0	0	0	
Keimling	5 Wochen	Extraktion S	0	0	0	0	0	Keimling et-
		E E	0	++	0	0	0	was etioliert
	10 Wochen	8	0	+++	++	0	0	
Stengel . Blatt		E S	0	+++	++	0	0	
Wurzel		E S	0	0	0	0	0	
wuizel		E	0	+++	0	0	0	

Gesamtergebnis: Es zeigte sich also, daß im ersten Keimling überhaupt kein Alkaloid zu greifen war. Erst im fünf Wochen alten Keimling trat in kleiner Menge Hyoscyamin auf, Scopolamin erst in einer zehn Wochen alten Pflanze und auch da nur im Stengel, der das meiste Alkaloid enthielt. Weniger führte die Wurzel, das Blatt war alkaloidfrei.

7b. Datura arborea (blühende Pflanze, frisch)

	0. 2000000	w/00/0w	( Diditollar	, i i i i i i i i i i i i i i i i i i i	IIII)	
Organ	Aufarbeitungs- gang	Atropin	Hyosey- amin	Scopol- amin	Tropin	Scopolin
Stengel	Sublimation	0	0	1 +++	0	0
	Extraktion	0	++	++++	0	0
Blatt und		· grange	1			i
Blattstiel	S	0	0	++	0	0
	E	0	0	+++	0	0
Blüte Korolle	S	0	0	++++	0	0
	E	0	0	++++	0	0
Antheren	S	0	0	++	0	0
	E	0	0	+++	0	0
Fruchktkno-						
ten, Griffel,						1
Narbe	S	0	0	++	0	0
	E	0	+	++++	0	0
Samenschale	S	0	0	0	0	0
	E	0	0	0	0	0
Samen ohne						
Schale	S	0	+++	0 .	0	0
	E	0	++++	+	0	0

Gesamtergebnis: Datura arborea war also eine typische Scopolaminpflanze. Das Scopolamin fand sich reichlich in allen Teilen der Blüte, sowie in den vegetativen Organen. Spuren von Hyoseyamin waren dabei nur im Stengel und Fruchtknoten vorhanden. Im Samen war aber das Verhältnis umgekehrt. Hier fand sich nur in Spuren Scopolamin, dagegen sehr viel Hyoseyamin. Die Samenschale war alkaloidfrei.

7c. Datura arborea (noch nicht blühende Pflanze, getrocknet)

Organ	Aufarbeitungs- gang	Atropin	Hyoscy- amin	Scopol- amin	Tropin	Scopolin
Stengel	Sublimation	0	0	0	0	0
	Extraktion	0	0	+++	0	0
Blatt	S	0	0	0	0	0
	E	0	0	++	0	0

Gesamtergebnis: Es fand sich im Stengel und Blatt nur Scopolamin, der Alkaloidgehalt war ein wenig geringer.

8. Datura tatula (getrocknete Pflanze)

Organ	Auf- arbeitungs- gang	Atro- pin	Hyoscy- amin	Scopol- amin	Tropin	Sco- polin	Anmerkung
Wurzel	Sublimat. Extrakt.	0	0	0	0	0	Auch einige atropin-
Stengel	S	0	0	0	0	0	ähnliche
Blatt	E S	0	+++	0	0	0	Formen Gelbe
unreife Frucht	E Sublimat.	0	++	++++	0	0	Haar- sterne!
Blüte (Her-	Extrakt. S	0	++++	++	0	0	) sterne:
barmater)	E	0	++++	++	0	0	

Gesamtergebnis: Datura tatula führte in allen Organen Hyoscyamin, und zwar am meisten in Blüte und Frucht. Blatt, Stengel und Wurzel führten weniger Hyoscyamin, dafür fand sich im Blatt sehr viel Scopolamin, das auch in Blüte und Frucht in kleinen Mengen auftrat. Bemerkenswert war, daß hier zum erstenmal mit Jodwasserstoffsäure auch zarte, hellgelbe Sternchen und Haarbüschel auftraten. Mit reinen Substanzen wurden niemals solche Formen erhalten. Wie sich noch zeigen wird waren diese Formen meist auch dann vorhanden, wenn Scopolamin anwesend war. Es könnte sich hier um ein Nebenalkaloid handeln.

9.	Datura	quercif	folia (	getroc.	knete	Pflanze)

Organ	Auf- arbeitungs- gang	Atropin	Hyoscy- amin	Scopol- amin	Tropin	Scopolin	Anmerkung
Wurzel	Sublimat.	0	0	0	)	0	
Stengel	S	0	++++	0	0	0	Im Subl. ausnahmsw.
Blatt	E S	0	+ 0	0 ++	$\begin{vmatrix} 0 \\ 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 \\ 0 \end{vmatrix}$	++++ Hyoscyamin ++++ gelbe Haar-
	E	0	0		0	0	sterne
Frucht (halb-reif)	S E	0	0	+	0	0	+++ gelbe Haar- sterne
Blüte	S	0	0	+++	0	0	sterne
	E	0	1.++	0	0	0	

Gesamtergebnis: Datura quercifolia führte in Wurzel, Blüte und Stengel Hyoscyamin ungefähr in gleicher Menge. Im Blatt und in der Frucht fand sich Scopolamin und daneben reichlich die gelben Formen.

10a. Datura fastuosa (Herbarmaterial)

Organ	Aufarbeitungs- gang	Atropin	Hyosey- amin	Scopol- amin	Tropin	Scopolin						
	Sublimation   Extraktion	0	+++	0	0	0						
Frucht (jung, unreif)	S E	0	+++	0	0	0 0						

Gesamtergebnis: Es war in beiden untersuchten Organen reichlich Hyoscyamin vorhanden. Scopolamin wurde nicht gefunden.

10b. Datura tastuosa (Herbarmaterial, als D. alba bezeichnet)

Organ	Auf- arbeitungs- gang	Atro- pin	Hyoscy~ amin	Scopol- amin	Tropin	Sco- polin	Anmerkung
Stengel	Sublimat.	0	0	0	0	0	
0	Extrakt.	0	0	0	0	0	
Fruchtkapsel.	S	0	0	0	0	0	
-	E	0	0	0	0	0	
Samenschale.	$\mathbf{E}$	0	+++	++	0	0	
	E	0	++++	++++	0	+++	*
Samen ohne							
Schale	S	0	++++	+	0	0	
	E	0	++++	+++	0	0	

<sup>\*</sup> Scopolin, da Tropin mit Jodwasserstoffsäure nicht angezeigt wird.

Gesamtergebnis: Dieses Exemplar führte seine Alkaloide nur in der Frucht, und zwar in der Samenschale und im Samen. In der Samenschale war hier neben sehr viel Hyoscyamin und etwas weniger Scopolamin auch ziemlich viel Scopolin vorhanden. Da der untersuchte Same ein Alter von 15 bis 20 Jahren hatte, war auch hier an eine sekundäre Abspaltung aus dem Scopolamin zu denken. Atropin wurde entgegen anderen Angaben nicht gefunden.

11. Datura Metel (Herbarmaterial)

Organ	Aufarbeitungs- gang	Hyoscy- amin	Scopol- amin	Tropin	Scopolin	Anmerkung
Blatt	Sublimation   0	0	0	0	0	Mit Jodwasserstoff massen-
	Extraktion   0	0	0	0	0	haft amorphe rotbraune Fäl-
Samen.	$S = \begin{bmatrix} 0 \end{bmatrix}$	0	++	0	0	lung, vereinzelt rotbraune
	E 0	++	++++	0	0	unregelmäßige Plättchen
	' '					

Gesamtergebnis: Im Blatt war keines der gesuchten Alkaloide vorhanden, wohl aber ein anderes ähnliches, vielleicht Meteloidin. Im Samen fand sich in der Hauptsache Scopolamin neben wenig Hyoscyamin.

12. Datura meteloides (Herbarmaterial)

				`			
Organ	Aufarbeitungs- Atro gang pin		Hyoscy- amin	Scopol- amin	Tropin Sco-		Anmerkung
Stengel Blatt Samen	Extraktion S E	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 +	0 0 0 0 +++	0 0 0 0	0 0 0 0 0	Mit Jodwas- serstoffsäure Die gleiche amorphe Fäl- lung wie bei Datura Metel

Gesamtergebnis: Datura Meteloides zeigte in den untersuchten Organen das gleiche Resultat wie Datura Metel.

Sodann wurden noch folgende Solanaceen auf ihren Alkaloidgehalt untersucht:

13a. Scopolia carniolica

Eine getrocknete Pflanze aus dem botanischen Garten der Wiener Universität.

Organ	Aufarbeitungs- gang	Atro- pin	Hyoscy- amin	Scopol- amin	Tropin	Sco- polin	Anmerkung
Wurzel	Sublimation	0	++++	0	0	0	Scopolamin
	Extraktion	0	++++	+	0	0	im Subli-
Stengel	S	0	1++++	0	0	0	mat nicht
, and the second	E	0	1++++	+	0	0	greifbar
Blatt	S	0	0	0	0	0	
	E	0	0	0	0	0	

Gesamtergebnis: Es fand sich in der Wurzel und im Stengel hauptsächlich Hyoscyamin, daneben wenig Scopolamin. Das Blatt war alkaloidfrei. Merkwürdig war, daß gerade diese Pflanze, nach der das Alkaloid den Namen führt, so wenig Scopolamin enthielt.

13b. Scopolia carniolica (Herbarmaterial, mit dem Namen Scopolina atropoides bezeichnet)

Organ	Aufarbeitungs- gang	Atro- pin	Hyoscyamin	Scopol- amin	Tropin	Sco- polin	Anmerkung
Wurzel	Sublimation	0	0	0	++	0	Kein Tropin
	Extraktion	0	+++++	0	0	0	anwesend
Stengel	S	0	0	0	0	0	
Ü	E	0	+++	+	0	0	
Blatt	S	0	0	0	0	0	
	E	0	0	0	0	0	
Blüte	S	0	0	0	0	0	
	E	0	0	0	0	0	
Beere	S	0	0	0	0	0	
	E	0	+	0	0	0	

Gesamtergebnis: Dieses Exemplar von Scopolia carniolica führte das meiste Alkaloid in der Wurzel, und zwar nur Hyoscyamin. Wenig Hyoscyamin, neben Spuren von Scopolamin, fand sich im Stengel; Blatt und Blüte waren alkaloidfrei; die Beere enthielt ganz wenig Hyoscyamin.

13c. Scopolia carniolica (Herbarmaterial als Hyoscyamus Scopolia bezeichnet)

Organ	Auf- arbeitungs- gang	Atro- pin	Hyoscy- amin	Scopol- amin	Tropin	Sco- polin	Anmerkung
Stengel	Sublimation Extraktion	0	++	0	+++	0	Massenhaft Hyoscyamin
Blatt	S E	0	+	0 ++	0	0	July 050y willing
Blüte	S E	0	0	0	0	0	
	3.3		1-7	1			

Gesamtergebnis: Es stand also auch bei dieser Pflanze das Hyoscyamin, das in allen Organen, am meisten im Stengel vorhanden war, im Vordergrund. Scopolamin war, wenn überhaupt, nur in kleinen Mengen da.

13d.	Radix	Scor	ooliae	(Droge)
------	-------	------	--------	---------

Organ	Aufarbeitungs- gang	Atropin	Hyoscyamin	Scopol- amin		Tropin	s	copolin
Droge	Sublimation Extraktion	0 0	++++	0	1	0		0

 ${\tt Gesamtergebnis: Es\ konnte\ nur\ massenhaft\ Hyoscyamin\ gefunden\ werden.}$ 

14. Scopolia japonica (Herbarmaterial)

Organ	Aufarbeitungs- gang	Atropin	Hyoscy- amin	Scopol- amin	Tropin	Scopolin
Rhizom	Sublimation	0	+++	0	0	0
	Extraktion	0	++++	0	0	0
Blatt	Sublimation	0	0	0	0	0
	Extraktion	0	0	, +	0	0

Gesamtergebnis: Auch diese Pflanze zeigte nur Spuren von Scopolamin im Blatt. Im Rhizom fand sich nur massenhaft Hyoseyamin vor.

15.  $Mandragora\ officinarum\ (=M.\ mas,\ getrocknete\ Pflanze)$ 

Organ	Aufarbeitungs- gang	Atropin	Hyoscy- amin	Scopol- amin	Tropin	Scopolin
Wurzel	Sublimation	0	+	0	0	0
	Extraktion	0	+++	0	0	0
Blatt	S	0	0	0	0	0
	E	0	0	0	0	0
Frucht (unreif,						
frisch)	S	0	+	0	0	0
Fruchtfleisch	E	0	+++	0	0	0
Fruchtkelch	S	0	+	0	0	0
	E	0	+++	0	0	0
Samen	S	0	+	0	0	0
	E	0	++++	0	0	0

Gesamtergebnis: Mandragora officinarum führte nur Hyoseyamin, und zwar in gleicher Menge in Wurzel, Frucht und Fruchtkelch. Etwas mehr Hyoseyamin fand sich im Samen. Das Blatt war alkaloidfrei.

Organ	Aufarbeitungs-	Atropin	Hyoscy-	Scopol- amin	Tropin	Scopolin
	1		1			<u> </u>
Blatt	Extraktion	0	+++	+++	0	0
Infloreszenz (klein)	E	0	0	++++	0	0
Droge (aus						
Hamburg)	Sublimation	0	0	++	0	0
Rindon Holz	Extraktion	0	i n		0	.1. 11.

16. Duboisia myoporoides (Herbarmaterial)

Gesamtergebnis: Duboisia myoporoides führte hauptsächlich Scopolamin. Nur im Blatt war auch Hyoscyamin vorhanden. In der untersuchten Droge war schon zum Großteil Spaltung des Scopolamins in Scopolin eingetreten.

#### Wandel der Alkaloide

Nachdem so die Alkaloidverteilung bei den einzelnen Pflanzen, soweit das Material erreichbar war, durchgearbeitet war, wurde auch an die Lösung der Frage gegangen, welchen quantitativen und sogar qualitativen Veränderungen die Alkaloide während der Vegetationsperiode einer bestimmten Pflanze unterlagen und in welchem Ausmaß solche Veränderungen auftraten. In dieser Hinsicht wurden eingehend drei Spezies untersucht.

## 1. Atropa Belladonna

Abgesehen von den ersten Keimlingsstadien wurden hier von einer mehrjährigen Atropa-Staude zu bestimmten Jahreszeiten Proben genommen und trocken auf den Alkaloidgehalt hin untersucht. Da für wenigstens annähernd quantitative Bestimmungen die Sublimation zu unsichere Resultate lieferte, wurde jetzt nur mehr mit der Extraktionsmethode gearbeitet.

Organ	Alter	Atropin	Hyoscy- amin	Scopol- amin	Anmerkung
Keimling (frisch)	1 Woche	0	0	0	Es verschwand also das Alkaloid in den
Keimling (frisch) Keimling	2 Wochen	0	0	0	ersten Stadien der Keimung und trat
(frisch)	3 Wochen	0	+	0	später wieder in Spuren auf

Organ	Erntezeit	Atropin	Hyoscyamin	Scopol	Anmerkung
Sproß: Blatt	30. Mai	0+	++++	0	Blühender Sproß,
Stengel	30. ,,	0	+++++	0	noch keine Frucht
., Blüte	30. ,,	+	+++++	0	
Sproß: Blatt	15. Juni	+	+++++	0	Sproß mit Beeren, daneben noch einige Blüten
., Stengel	15. ,,	+	++++	0	0
., Blüte	15. ,.	0	+++	0	
Beere	15	0	++++	0	TY D 1 *
Sproß: Blatt	27. Juni	0	+ + + + +	0	Nur Beeren, keine Blüten am Sproß
" Stengel	27,		++++	0	
,, Beere Sproß: Blatt	27, 11. Juli	÷	++++	0	
., Stengel	11		+++++	0	Beeren und Blüten am Sproß
., Blüte	11,	+	++++	0	The state of the s
,, Beere	11. ,,	0	+++++	0	
Sproß: Blatt	25. Juli	+	++++	0	~ 0 · D
Stengel	25. ,,	0	++++	0	Sproß mit Beeren und Blüten
., Blüte	25,	++	+++++	0	
., Beere Sproß: Blatt	25. ,, 8. Aug.	0 + + + +	+++++	0	
Stengel	8,	0	++++	U	Blüten und
Stonger	0, ,,		1 1 1 1	0	Beeren am Sproß
,. Blüte	8. ,,			0	
Beere	8. ,,	++	1+++++	0	
Sproß: Blatt Stengel	22. Aug. 22	+++	+ +	0	Sproß mit Blüten
., Stenger	<i>22.</i> ,,	-L-1-1-		0	und Beeren
., Blüte	22	+	+++++	0	
Beere	22,	++	+++++	0	
Sproß: Blatt	5. Sept.	+	1+++++	0	Tales a
., Stengel	5. ,,	+	+++++	0	Blüten und Beeren vorhander
Blüte	5. ,,	++++	1+++++	0	Deeten vornander
,, Beere	5. ,,	0	++++	0	
Sproß: Blatt	19. Sept.	+	+ + : - : -	0	Am Sproß nur mehr Beeren
,, Stengel	19. ,,	+	+++	0	
Beere	19. ,,	+++	+++++	0	
Sproß: Blatt	18. Okt.	++	+++++	0	Nur Beeren vor- handen
., Stengel	18,		+++++	0	
,. Beere	18. ,,	+++	1++++	0	

Gesamtergebnis: Abgesehen von den Keimlingen, wo erst in drei Wochen altem Keimling Hyoscyamin in Spuren auftrat, unterlag in dieser untersuchten Serie der Alkaloidgehalt keinen großen Schwankungen. Bemerkenswert war die außerordentlich hohe Quantität an Hyoscyamin neben wenig Atropin. Atropin tritt überhaupt erst gegen den Sommer hin zunehmend auf. Auffallend war, daß sich in keinem einzigen Fall bei Atropa Belladonna eindeutig Scopolamin nachweisen ließ.

## 2a. Hyoscyamus niger (einjährig)

Es wurden hier zunächst die jüngsten Keimlingsstadien untersucht. Verwendet wurden dabei durchwegs frische Pflanzen, die im Glashaus bei künstlicher Belichtung (siehe G. Klein<sup>18</sup>) unter einer Temperatur von ungefähr 12° gezogen wurden.

Organ	Alter	Atropin	Hyosey- amin	Scopol- amin	Anmerkung
Keimling	12 Tage	0	0	0	Das Alkaloid ver-
Keimling	4 Wochen	0	0	0	schwand in den
Keimling	5 Wochen	0	0	0	ersten Stadien
Keimling	6 Wochen	0	0	0	vollkommen.
Keimling	7 Wochen	0	0	+	Erst in ziemlich
	3 Tage				alten Keimlingen
Keimling	8 Wochen	0	0	++	trat Scopolamin
Keimling	9 Wochen	0	0	++	auf

Die Untersuchungen wurden dann bei einer Freilandserie fortgesetzt. Hier wurden getrocknete Pflanzen verarbeitet.

Organ	Alte	er	Atropin	Hyoscyamin	Scopolamin
Ganze Pflanze	10 Wocher	n.	0	0	0
,, ,,	11 ,,	1 Tag	0	. 0	0
,, ,,	12 ,,	1 ,,	0	0	0
,, ,,	13 ,,	1 ,,	0	0	0
Pflanze: Stengel	13 ,,	5 Tage	0	++	0
,, Blatt	13 ,,	5 ,,	0	0	0
" Blüte	13 ,,	5 ,,	0	0	0
Pflanze: Wurzel		1 Tag	0	0	0
,, Stengel	15 ,,	1 ,,	0	0	0
" Blatt		1 ,,	0	0	0
,, Blüten		1 ,,	0	0	0
Pflanze: Frucht-	,,,	- */			
kelch	15 ,,	1 ,,	0	0	0
,, Samen-	,,	- ,,			
,,	15 ,,	1 ,,	0	0	0
,, Samen		î ,,	0	+++	++++
Pflanze: Wurzel		1 ,,	0	0	0
,, Stengel .	//	1 ,,	0	++	0

Organ	Alter	Atropin	Hyoscyamin	Scopolamin
Pflanze: Blatt	16 Wochen 1 Ta	ng 0	0	0
,, Blüte	16 ,, 1 ,	0	0	0
,, Frucht-				
· kelch	16 ,, 1 ,	, 0	0	0
,, Samen-				
kapsel .		, 0	0	0
" Samen		, 0	++++	+++
Pflanze: Wurzel		0	++	0
" Stengel .		0	++	. 0
" Blatt …	//	0	++	0
" Blüte …	17 ,,	0	+	0
", Frucht-				
kelch	17 ,,	0	+	0
" Samen-				
kapsel .		0	+	0
", Samen	1 //	0	++++	+
Pflanze: Wurzel	1 "	0	+	0
" Stengel .	20 ,,	0	+	0
,, Frucht-				
kelch	20 ,,	0	+	0
,, Samen-				
kapsel	//	0	0	0
", Samen	20 ,,	0	++++	++*

Gesamtergebnis: Die Ergebnisse dieser Untersuchungen waren sehr überraschend. Abgesehen von dem vollständigen Verschwinden des Alkaloides in den ersten Keimlingsstadien, fand sich überhaupt in den vegetativen Organen und auch in der Blüte fast kein Alkaloid vor, trotzdem hier auch größere Ausgangsmengen von Substanz verwendet wurden. Sehr reichlich waren aber auch hier die Alkaloide wieder im Samen enthalten, und zwar zuerst vorwiegend Scopolamin, in den älteren Stadien Hyoseyamin. Scopolamin trat auch als erstes Alkaloid im Keimling auf. Atropin war überhaupt nicht vorhanden.

2 b. Hyoscyamus niger (zweijährig)

Die Pflanzen hatten sehr starke Blattrosetten entwickelt und kamen
im ersten Jahr nicht zur Blüte. Untersucht wurde getrocknetes Material.

Organ	Alter	1	Atropin	Hyoscyamin	Scopolamin
Pflanze	12 Wochen		0	0	0
Pflanze: Blatt	13 ,,		0	0	0
,, Wurzel	13 ,,		0	1 ++	0
Pflanze: Wurzel	15 ,,	i	0	0	0
,, Blattstiel	15 .,	i	0	0	0
,, Blatt	15 ,,		0	0	0
4.7 = 4					

<sup>\*</sup> Mit Jodwasserstoffsäure rote Fiedern, kein bekanntes Alkaloid.

Ergebnis: Es fand sich in der ersten und zweiten Pflanze kein bekanntes Alkaloid. In der Wurzel der dritten Pflanze trat jedoch,



Abb. 8. Kristalle aus einer Wurzel von Hyoscyamus niger nach Behandlung mit Goldchlorid und Kaliumbromid, 80 fach vergr.

In der Wurzel der dritten Pflanze trat jedoch, abgesehen von wenig Hyoscyamin mit Jodwasserstoffsäure, Fällung rotbrauner Plättchen auf. Mit Goldehlorid + Kaliumbromid trat Fällung der Kristallformen auf, wie sie Abb. 8 zeigt:

Die Farbe der Formen war rotbraun. Mit Goldehlorid allein kamen die gleichen Formen, nur waren sie hellgelb. Es dürfte sich hier wahrscheinlich um ein Nebenalkaloid handeln.

Organ	Alter	Atropin	Hyoscyamin	Scopolamin
Pflanze: Wurzel	16 Wochen	0	+++	++
" Blattstiel	16 ,,	0	0	0
" Blatt	16 ,,	0	0	0
Pflanze: Wurzel	17 Wochen	0	+++	+++
Blattstiel	17 ,,	0	0	0
,, Blatt	17. ,,	0	0	0
Pflanze: Wurzel	18 Wochen	0	+++	++
,, Blattstiel	18 ,,	0	0	0
,, Blatt	18 ,,	0	0	0
Pflanze: Wurzel	19 Wochen	0	++	0
Blattstiel	19 ,,	0	0	0
,, Blatt	19 ,,	0	0	0
Pflanze: Wurzel	20 Wochen	- 0	+++	+
Blattstiel	20 ,,	0	0	0
,, Blatt	20 ,,	0	0	0
Pflanze: Wurzel	21 Wochen	0	++	++
Blattstiel	21 ,,	0	0	0
,, Blatt	21 ,,	0	0	0
Pflanze: Wurzel	22 Wochen	. 0	++++	+
" Blattstiel	22 ,,	0	0	0
,, Blatt	22 ,,	0	0	0

Gesamtergebnis: Es fand sich also im Laufe der ganzen Serie niemals Alkaloid im Blattstiel oder Blatt, sondern es war bloß in der Wurzel gespeichert. Und hier fand sich in den ersten Stadien der nicht näher zu bestimmende Körper, dann trat Hyoscyamin und in geringerer Menge auch Scopolamin auf. Atropin fehlte vollständig.

#### 3. Datura stramonium

Bei der Untersuchung der jüngsten Keimlingsstadien wurden frische Pflanzen verwendet, die unter gleichen Bedingungen wie die Keimlinge vom einjährigen *Hyoscyamus niger* gezogen worden waren. Es wurden dabei mehrere Pflänzchen zur Extraktion verwendet, damit ja das Alkaloid, wenn es auch nur in ganz geringen Mengen vorhanden war, nachgewiesen werden konnte.

Organ	Alter	Atropin	Hyoscy- amin	Scopol- amin	Anmerkung
Keimling Keimling Keimling Keimling Keimling Keimling	14 ,, 18 ,, 28 ,, 35 ,,	0 0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 ++ + + + + + + + + + + + + + + + +	Minimale Mengen von Alkaloid, nicht näher be- stimmbar

Ergebnis: Es war also auch hier in den ersten Stadien kein Alkaloid aufzufinden. Erst ganz langsam, nach ungefähr drei Wochen, begann als erstes Alkaloid Scopolamin aufzutreten, von Hyoscyamin war nichts zu sehen.

Die Untersuchungen wurden dann bei getrockneten Pflanzen weiter fortgesetzt.

Organ	Wochen Tage	Atropin	Hyoscyamin	Scopol- amin	Anmerkung
Pflanze	-	0	0	+++	Gelbe Haarsterne ++ siehe Datura tatula
,,	6 3	0	+	++	(Seite 52)
Pflanze: Sproß ,, Wurzel	$egin{array}{c c} 7 & 4 \\ 7 & 4 \\ \end{array}$	0	0	++++	Haarsterne +++
Pflanze: Wurzel ,, Stengel .	8 4 8 4	0 0	+++	+++	
"Blatt … "Blüte …	}	0	0 +	+++	Gelbe Haarsterne + + Gelbe Haarsterne + + + +
Pflanze: Wurzel	9 4	0	+++	+	
" Stengel .			0	0	
Blatt	9 4	0	0	+++	Gelbe Haar- sterne ++++
"Blüte	9 4	0	0	1 ++	Gelbe Haar- sterne +++++
Pflanze: Wurzel		0	+++	0	
" Stengel .		0	0	0	
,, Blatt	11 4	0	0	0	++ rote Platten, un- bekanntes Alkaloid

	l Air	tor	1		1	
Organ	Wochen E	Tage	Atropin	Hyoscyamin	Scopol- amin	Anmerkung
Pflanze: Blüte.	11	4	0	++++	+	
,, Samen- kapsel . ,, Samen .	11	4	0	+++	++++	
,, samen . Pflanze: Wurzel		3	0	+++	0	
"Stengel.	3 :	_	0	0	0	
" Blatt		3	0	++++	0	
,, Fruchtstiel	13	3	0	0	0	++ rote Platten, un- bekanntes Alkaloid
,, Samen- kapsel .:	13	3	0	0	0	Gelbe Haar-   sterne +++
" Samen .	13	3	0	++++	0	sterne TTT
Pflanze: Wurzel	14	4	0	0	++	
"Stengel.			0	+-++	0	
,, Blatt			0	++++	++	Gelbe Haar- sterne ++++
"Fruchtstiel			0	++	+	Gelbe Haarsterne ++
" Samen kapsel .	14	4	0	++	+	
., Samen .	14	4	0	++++	0	Gelbe Haarsterne ++
Pflanze: Wurzel	15	4	0	++	0	
" Stengel .			0	++	0	
" Blatt	15	4	0	+++++	+	Gelbe Haar-
,, Fruchtstiel	15	4	0	0	0	sterne ++++
kapsel .	15	4	0	++	0	
" Samen .	15	4	0	+++++	0	
Pflanze: Wurzel	16	4	0	++-++	0	
" Stengel .		4	0	++	0	
" Blatt " Fruchtstiel		4	0	++++	+++	
Samen-	10	T	U			
kapsel .	16	4	0	+++-+++	0	
"Samen .	16	4	0	++++	0	
Pflanze: Wurzel		4	0	+++	0	
" Stengel .		4	0	++	+	Gelbe Haar-
" Blatt …	17	4	U	++++	+++	sterne ++++
"Fruchtstiel	17	4	0	+++	+	
"Samen-	10	4	0			
kapsel . ,, Samen .		4	0	+++ ++++	0	
,, sameli		•	V			

	Organ	Wochen	Tage Tage	Atropin	Hyoscyamin	Scopol- amin	Anmerkung
Dflon	ze: Haupt			1			
1 11411		18	4	. 0	++-++	0	
9.7	Neben-	10	1		1	· ·	
22	wurzel	18	4	0	++	0	
	Stamm:				1 1		
,,	Rinde	18	4	0	+++	0	
,,	Stamm:						
	Holz	18	4	0	++	0	
2.2	Stamm:		İ				
	Mark	18	4	0	0	0	
,,	Blatt	18	4	0	++++	++	Gelbe Haarsterne und
							Fiedern +++
,,	Fruchtstiel	18	4	0	+++	0	
22	Samen-	٦.				0	C II TT
	kapsel	18	4	0	0	0	Gelbe Haarsterne
							und Fiedern
	Placenta	18	4	0	+++-++	0	+++-++
••		1		0			
**	Samen .	110	+	U	+++++	+	

Gesamtergebnis: Es fand sich in keiner einzigen Pflanze Atropin vor. Weiters zeigte sich sehr deutlich, daß die hier vorkommenden zwei Hauptalkaloide Hyoscyamin und Scopolamin, von denen in größter Menge Hyoscyamin vorhanden war, nicht zu gleicher Zeit während der Vegetationsperiode auftraten, sondern daß zuerst nur Scopolamin vorhanden war, welches aber dann langsam zurückging, während Hyoscyamin zunahm. Besonders auffallend war auch dann noch die außerordentliche Anreicherung des Alkaloids im Samen, und zwar die Anreicherung von Hyoscyamin, das in den ersten Stadien auch noch gemeinsam mit Scopolamin vorhanden war. Sehr viel Alkaloid enthielt hier auch das Blatt. Besonders hier traten auch die gelben, nicht näher zu bestimmenden Formen sehr reichlich auf. Es handelte sich hier um einen Körper, der auch bei anderen Datura-Arten (Datura tatula, Datura quercifolia) gefunden wurde und der wohl irgend ein Nebenalkaloid darstellen dürfte. Im Anschluß an diese Untersuchungen wurde auch noch keimfähiger Samen von Datura stramonium (bezogen aus Hamburg) etwas näher untersucht.

Organ	Aufarbeitungsgang	Atropin	Hyoscyamin	Scopolamin
Samenschale Samen ohne Schale		0	++++	++++

Ergebnis: Dieses Beispiel zeigte sehr deutlich, wie verschieden sich gleiche Organe einer Pflanze, die der gleichen Spezies angehörte, wie die untersuchte *Datura*-Serie, in der Ausbildung der einzelnen Alkaloide verhalten konnten. Während bei der untersuchten Serie Scopolamin im reifen Samen überhaupt nie oder höchstens in Spuren auftrat, war es hier im reifen Samen in ziemlich großer Menge vorhanden.

## Quellungsversuche mit Samen

Es sollte die Frage untersucht werden, ob vielleicht bei der Quellung des Samens Alkaloide in das Außenmedium abgegeben würden: Zu diesem Zwecke wurden Samen von Datura stramonium, Datura alba, Hyoscyamus niger und Atropa Belladonna sowohl im destillierten wie auch im Leitungswasser zur Quellung ausgesetzt und nach 5 bzw. 14 Tagen untersucht. Es konnte dabei in keinem einzigen Falle deutlich der Austritt von Alkaloiden bemerkt werden. Wohl bildete sich ein massenhafter amorpher Niederschlag (wahrscheinlich ausgetretene Phosphatide und Fette), Kristalle traten aber nur in einem einzigen Fall bei Atropa Belladonna, bei Quellung mit destilliertem Wasser auf. Es waren ganz kleine rotbraune Formen, die ebenfalls keinem bekannten Alkaloid angehörten.

#### Andere Solanaceen

. Auch bei einigen anderen Solanaceen wurden Stichproben gemacht, ob vielleicht eines der drei Alkaloide vorhanden wäre, aber durchwegs mit negativem Erfolg. Untersucht wurden Früchte und etiolierte Triebe von Solanum tuberosum, Früchte von Solanum capsicum, Solanum dulcamara, Physalis Franchetii und Nicandra physaloides.

# Zusammenfassung

Es wurden empfindlichste und eindeutige Methoden ausgearbeitet, die es ermöglichen, die Tropaalkaloide Atropin, Hyoscyamin und Scopolamin und ihre Spaltprodukte Tropin, Scopolin und Tropasäure eindeutig und möglichst quantitativ nebeneinander zu erfassen.

Sie bewährten sich auch in ihrer Anwendung auf die Pflanze bei optimaler Isolierung (im Extraktionsverfahren) vollkommen. Nur Tropasäure konnte aus der Pflanze weder frei noch aus den Alkaloiden dargestellt werden.

Mit diesen Methoden wurde Vorkommen und Verteilung der Alkaloide in folgenden Pflanzen untersucht: Atropa Belladonna, Hyoscyamus niger, aureus, pallidus, albus, canariensis, major, muticus, scopolia, Datura stramonium, arborea, alba, tatula, quercifolia, fastuosa, metel, meteloides, Scopolia carniolica, japonica, Mandragora mas und Duboisia myoporoides. Gefunden wurden Atropin, Hyoscyamin, Scopolamin und zwei andere

unbekannte, nicht näher bestimmte Alkaloide. Atropin ist auch neben Hyoscyamin schon nativ vorhanden. Da beim Extraktionsgang Umlagerungen oder Spaltungen der Basen nicht auftreten, sind diese Befunde eindeutig. Die Spaltprodukte Tropin und Scopolin konnten nativ nicht gefunden werden. Ihr relativ häufiges Auftreten bei den Analysen ist auf sekundäre Entstehung beim Trocknungsverfahren, beim langen Lagern und durch Pilzinfektion zu erklären.

Vorkommen, Verteilung und Menge der Alkaloide ist für jede Spezies, vielleicht Varietät, jedes Organ, jedes Altersstadium, vielleicht auch Standortsmilieu verschieden.

Die Differenzen der Befunde in der Literatur und auch unserer Ergebnisse gegenüber früheren Autoren liegen in dieser Variabilität der Basen.

Bei keiner Alkaloidgruppe konnte eine derartige Mannigfaltigkeit und wechselnde Verschiedenheit bezüglich Vorkommen, Menge und Verteilung festgestellt werden. Jeder Schluß von einem Fall auf den anderen und jede makrochemische Aufarbeitung größerer Pflanzenmengen muß hier zu falschen Ergebnissen führen. Deshalb sind auch die Befunde, wo nur Stücke von Pflanzen und Herbarmaterial vorlagen, relative.

Im Anschluß an diese Ergebnisse wurde der qualitative und quantitative Wandel der Alkaloide in der Pflanze und den einzelnen Organen im Laufe einer Vegetationsperiode bei einigen wichtigen Vertretern, nämlich Atropa Belladonna, Hyoscyamus niger (ein- und zweijährig) und Datura Stramonium verfolgt.

Die Methode ist auch hiefür, also zu den unbedingt nötigen Vorstudien, ehe man die an Physiologie der Alkaloide überhaupt herantreten kann, glänzend und sehr belehrend.

Innerhalb der gleichen Form bei gleichem Standort, bei gleichen Voraussetzungen der Probeentnahme und Aufarbeitung läßt sich, wie die klaren Ergebnisse zeigen, der Wandel der Alkaloide in der Pflanze mikrochemisch leicht und eindeutig verfolgen. Es treten nicht nur quantitative, sondern auch qualitative Verschiebungen der Alkaloide (z. B. Hyoseyamin und Scopolamin) im Laufe der Entwicklung der Pflanze auf.

Einheitlich für alle untersuchten Formen war die Anreicherung von Alkaloid im Samen, das völlige Verschwinden bei der Keimung, das spätere Wiederauftreten im wachsenden Pflänzehen und der eventuelle Ersatz der zuerst aufgetretenen Base durch eine andere in einem späteren Stadium.

Hiemit sind die Tropabasen eindeutig, auch in kleinsten Mengen in der Pflanze analytisch erfaßbar geworden.

Für spätere chemisch-physiologische Untersuchungen sind viele Erfahrungen und Anhaltspunkte gewonnen.

#### Literatur

- <sup>1</sup> Bauer. Analytische Chemie der Alkaloide, Berlin 1921.
- <sup>2</sup> Behrens-Kley. Organische-mikrochemische Analyse, 2. Aufl., Leipzig 1922, S. 216 bis 218.
- <sup>3</sup> Molle Ph. Rech. de microchimie comparée sur la localisation des alcaloides dans les Solanacées, Bull. Soc. belge de Microsc., XXI, 1895, 8.
- <sup>4</sup> De Wévre A. Localisation de l'Atropine, Bull. Soc. belge de Microsc., 1887, XIV, S. 19 bis 22.
- <sup>5</sup> Rosenthaler L. Nachweis organischer Verbindungen. Stuttgart 1914, S. 766 bis 770.
- <sup>6</sup> Clautriau G. Localisation et signification des alcaloides dans quelques graines. Bull. Soc. belge de Microsc., XVIII, 1894, 35.
- 7 Siim Jensen. Beiträge zur botanischen und pharmakognostischen Kenntnis von Hyoscyamus niger, Dissert. Marburg 1900. Bibl. botanica, 1901, Heft LI.
- <sup>8</sup> Schmidt-Grafe. In E. Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 9.
- <sup>9</sup> Rosenthaler L. Reinecke Salz als mikrochemisches Alkaloidreagens. Archiv der Pharmazie und Berichte der deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft. Jahrg. 1927/H. 3/4.
- <sup>10</sup> Barth H. Studien über den mikrochemischen Nachweis von Alkaloiden, Dissert. Zürich 1898, S. 25.
- <sup>11</sup> Eder R. Über die Mikrosublimation von Alkaloiden: Zürich 1912, S. 80.
- <sup>12</sup> Heiduschka A. und Meisner N. J. Beiträge zur Mikrochemie der Alkaloide: Archiv der Pharmazie, 261, 102, 1923.
- <sup>13</sup> Ausländer Fedora. Wissenschaftliche Mitteilungen der österreichischen Heilmittelstelle, Oktober 1926.
- <sup>14</sup> Klein Gustav. Praktikum der Histochemie. Wien (Springer) 1929, S. 12.
- <sup>15</sup> Klein Gustav und Werner O. Der mikro- und histochemische Nachweis von freier und gebundener Oxalsäure usw. Zeitschr. f. physiologische Chemie, 143, 141, 1925.
- <sup>16</sup> Schoorl N. (Z. U. N. 5, S. 326 Zeitschrift für analytische Chemie 43, 456, 1904.)
- <sup>17</sup> Tauböck K. Der mikrochemische Nachweis des Harnstoffes. Österr. botanische Zeitschrift, 76, 16, 1927.
- <sup>18</sup> Klein Gustav. Elektrizität im Dienste des Gartenbaues. Festschrift der österreichischen Gartenbaugesellschaft. Wien (Springer) 1927, S. 33.

# Zur Kritik des mikrochemischen Nachweises der Alkaloide in der Pflanze

Von

## Gustav Klein (Wien)

Im Anschluß an die Ergebnisse unserer mikrochemischen Untersuchungen der Tropaalkaloide in der Pflanze<sup>1</sup> scheint es mir nötig, eine kritische Beleuchtung dieser Arbeitenserie einzuschalten. Zu Beginn der Serie<sup>2</sup> wurde Zweck und Zielrichtung kurz und deutlich formuliert:

"Nun hat gerade der Nachweis der Vertreter dieser abgegrenzten Körperklasse in der Pflanze neben dem rein mikrochemischen auch pharmazeutisches und praktisches Interesse und erscheint mir ein exakter mikrochemischer Nachweis der einzelnen Alkaloide oder der in einer Pflanze vorkommenden Alkaloidgruppe als Grundvoraussetzung für einen Versuch. Entstehung, Wandel und physiologische Bedeutung des einen oder anderen einfachen Vertreters zu erforschen." ... "Auch das wird nur ein Schritt vorwärts sein, solange wir bei vielen Alkaloiden nicht einmal die Konstitution kennen und neben den Hauptalkaloiden die physiologisch vielleicht interessanteren Nebenalkaloide und noch weniger Vorstufen greifen können."

Einige der bisher erschienenen Beiträge beziehen sich auf kompliziert gebaute Alkaloide (I. IV, V. VI, VII, IX), bei denen vorläufig an eine physiologisch-chemische Bearbeitung nicht zu denken ist, da sie zu komplex gebaut, teilweise nicht einmal in ihrer Konstitution erforscht sind; hier überwiegt das rein pflanzenchemische, analytische und pharmazeutische Interesse. — In den anderen aber wurden bekannte und z. T. einfache Alkaloide (II, III, VIII, X) bearbeitet. Ich glaube, die Arbeiten haben gezeigt, daß eine eindeutige, empfindliche Nachweismöglichkeit die Voraussetzung für die Bearbeitung eines Alkaloides in der Pflanze ist und daß eine siehere mikrochemische Methode, die mit Bruchteilen von Grammen derselben Pflanze ein Serienaufarbeiten in kurzer Zeit ermöglicht, für das Studium der Verteilung und des Wandels während einer ganzen Vegetationsperiode sich sehr bewährt.

Es war mir von vornherein klar, daß erst ein möglichst breites, sicheres Tatsachenmaterial bei möglichst vielen Alkaloiden gesammelt werden müsse, ehe allgemeine Anhaltspunkte für die physiologische

Stellung dieser Körperklasse und besonders ihre Genese erhalten werden könnten. Wie sehr dies nötig ist, zeigen gerade die ausgedehnten und vielfältigen Befunde der letzten Arbeit über die Variabilität der Tropaalkaloide, an der eine biochemische Untersuchung ohne diese Erfahrungen scheitern müßte. Erst die Erkenntnis der allen Alkaloiden gemeinsamen physiologischen und biochemischen Eigenschaften, der charakteristischen Eigenschaften der einzelnen und die Erkennung des besten Versuchsmaterials schafft die Voraussetzung für tiefgründigeres Arbeiten.

Vorläufig, sagte ich, sind unsere Arbeiten nur ein Schritt. Nun hat vor einiger Zeit K. Mothes³ (Arbeit eingegangen am 27. Jänner 1928) nach Erscheinen unserer Nikotinarbeit⁴ (II) (15. Sept. 1927) eine Arbeit über den Stoffwechsel des Nikotins publiziert, die als die erste in einer Reihe von Alkaloidarbeiten angekündigt wird. Die Art, in der dort unsere Arbeitsmethode und Ergebnisse abgetan werden, nötigt mich zu einer kurzen Kritik. Unsere vier Monate früher erschienene Arbeit tut der Verfasser folgendermaßen ab (S. 565):

"Ich möchte an dieser Stelle auch darauf hinweisen, daß die in neuerer Zeit von G. Klein und seinen Schülern gemachten Versuche eines verfeinerten qualitativen, mikrochemischen Nachweises wohl die Frage der Lokalisierung von Stoffen klären und Material zur Bereicherung unserer physiologischen Kenntnisse schaffen können, aber für die Lösung dieser schwierigen Probleme kaum brauchbar erscheinen. Der Gefahr, durch mikrochemische Reaktionen zu allzuweitgehenden Schlüssen verleitet zu werden, sind die meisten früheren Alkaloidforscher unterlegen. Wir verwerfen deshalb alle solche Analysen und Methoden, die uns zu keinen durch Zahlen ausdrückbaren Werten gelangen lassen."

Ferner (S. 675):

"In neuester Zeit "nach Abschluß"\* meiner Untersuchungen erschien ein kurzer Beitrag zur Verteilung des Nikotins in der Pflanze von G. Klein und E. Herndlhoffer (1927)." . . . "Wir müssen uns ihr" (der Veröffentlichung) "gegenüber sehr zurückhalten. Da für jede einzelne Analyse nur\* Bruchteile eines Grammes "lufttrockener" Substanz genommen werden, der Nikotingehalt der Pflanzenteile aber nicht nur während der Vegetationsperiode, sondern auch in verschiedenen Bezirken der Pflanze zur gleichen Zeit ganz wesentlich schwankt, können wir den Kleinschen Ergebnissen mangels genauer Angaben keine große Bedeutung für unsere physiologischen Studien beimessen."

"Ich bin ausführlicher auf diese kurze\* Arbeit eingegangen, obgleich sie im wesentlichen bereits Bekanntes bestätigt, weil ich in dieser Art der Auswertung mikrochemischer Reaktionen einen sehr frag würdigen\* Fortschritt für die physiologische Forschung erblicke, ohne die Bedeutung solcher Verfeinerungen des Nachweises der Alkaloide zu verkennen."

<sup>\*</sup> Von mir gesperrt.

Hiezu und zu den anderen Stellen von Mothes' Kritik wäre nur zu bemerken: Von der Exaktheit und Leistungsfähigkeit der Methode könnte sich der Kritiker jederzeit persönlich überzeugen, sie erhellt aus den Tabellen zur Genüge. Sie ermöglicht, aus demselben Organ viele Bestimmungen zur gleichen und zu verschiedener Zeit zu machen, echte Mittelwerte (nicht wie Mothes aus 24 Blättern "mittleren" Alters) aus diesen zu bestimmen, sie mit gleichen und anderen Organen derselben und anderer Pflanzen zur selben und zu verschiedenen Zeiten der Vegetationsperiode zu vergleichen, kurz alle erwünschten Vergleichsbestimmungen durchzuführen. Die quantitative Erfassung ist für unsere Fragestellung genau genug, aber man muß dieses subtile Arbeiten selbst erprobt haben. Richtiges Trocken- und Frischmaterial zeigen im Nikotingehalt kaum Unterschiede, was selbstverständlich vorher genau überprüft wurde. Mothes selbst zeigte, daß das Welken alter Blätter, physiologisch eine gleichwertige Erscheinung, keine Fehlerquelle bedeutet, ja selbst Autolyse keinen Nikotinschwund bedingt.

Daß zum Vergleich nur gleichwertiges Material verwendet wurde, war uns selbstverständlich und brauchten wir deswegen nicht erst Druckseiten zu füllen.

Beobachtungen an Stengel und Wurzel hat Mothes merkwürdigerweise nicht ausgeführt und hat also darin keine eigene Erfahrung.

Die Gleichmäßigkeit des Anstieges des Nikotingehaltes im Laufe der Entwicklung, die Mothes (S. 575) bei uns als fraglich hinstellt, bucht er sich selbst (S. 612) als wichtiges Ergebnis.

Es ist sicher sehr wertvoll, wenn eine Frage mit verschiedenen Methoden und Fragestellungen von mehreren Seiten angegangen wird. Aber daß man eine früher erschienene Arbeit, weil sie der eigenen Publikation störend ist, als mehr minder unbrauchbar abtut, ist zu billig, überhaupt, wenn man in der kurzen Zeit, in der man forscht, noch nicht Gelegenheit hatte, sieh die anderen Methoden anzusehen und sieh begreiflicherweise noch nicht umseitige Erfahrungen sammeln konnte.

Ohne auf eine Kritik der Methoden und Ergebnisse von Mothes eingehen zu wollen, sei nur auf Folgendes hingewiesen: Nach einer radikalen Kritik alles Bisherigen und einem imposanten Programm erweisen sich alle Versuche über die Beeinflußbarkeit des Nikotins durch Außenfaktoren, über direkte Beziehungen zu anderen Stoffwechselprozessen, physiologische und chemische Zusammenhänge im allgemeinen und die Biogenese im besonderen als vollständig negativ.

Oder sollte die vage Annahme von verschiedenen Eiweißen, aus deren einem, analytisch nicht greifbaren, Nikotin gebildet wird, einen Fortschritt bedeuten?

Das negative Resultat war vorauszusehen: Zur Lösung der aufgeworfenen Probleme sind seine Methoden ebensowenig wie unsere histochemische geeignet, dazu ist die Fragestellung unbrauchbar, dazu ist die ganze Frage noch nicht reif und speziell Nikotin nicht geeignet. Bezüglich der Verteilung des Stoffes liegt in der langen (gewiß gründlichen) Arbeit, die besonders auf die physiologischen Zusammenhänge großen Wert legt, nicht viel mehr vor als in den wenigen Tabellen unserer kurzen Publikation. Im Gegenteil wird bezüglich anderer Organe (Samen, Keimling) auf unsere Arbeit verwiesen. Es wurden freilich merkwürdigerweise nur Blätter ohne Bezugnahme auf die benachbarten Organe untersucht, was natürlich den Wert der physiologischen Zusammenhänge sehr drückt. Die Frage z. B., ob das Alkaloid wandert, ist mit Blattuntersuchungen allein nicht zu lösen und trotz Mothes' Erkenntnis nicht gelöst Es könnte ja beispielsweise ebensoviel Nikotin in die Achsen usw. abwandern als gleichzeitig neu entsteht. Überdies war, wie Mothes selbst betont, seine Arbeitsweise nur bei dem analytisch best studierten und greifbaren Nikotin möglich.

Unsere beiden Methoden und Fragestellungen haben jede als Vorarbeit für das "Arbeiten in die Tiefe" ihre Grenzen und ihre Berechtigung. Wozu also die unbegründete, unnötige und voreilige (weil nicht auf eigener Erfahrung beruhende) Kritik, ganz im Gegensatz zur eigenen, so "bescheidenen" Aufmachung?

#### Literatur

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Klein Gustav und Sonnleitner Hermann. Diese Zeitschrift, 78. Bd. (1929), S. 9.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Klein Gustav. Diese Zeitschrift, 76. Bd. (1927), S. 89.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Mothes Kurt. Planta, 5. Bd. (1928), S. 563.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Klein Gustav und Herndlhofer Erich. Diese Zeitschrift, 76. Bd. (1927), S. 222.

## Beiträge zur Kenntnis der Burmanniacee Apteria aphylla (Nutt.) Barnhart

Von

J. C. Th. Uphof (Orlando, Florida, U. S. A.)

(Mit 2 Textabbildungen)

### Verbreitung und Standort

Apteria aphylla (Nutt.) Barnhart ist in feuchten, humusreichen Wäldern in den Staaten von Georgien bis Louisiana und weiter bis Florida sehr verbreitet. Die Pflanzen, welche ich an Ort und Stelle wie im Laboratorium studierte, stammten aus den sogenannten Flatwoods, das heißt Wäldern entlang der Flüsse und Bäche Mittelfloridas. Diese schattigen Flatwoods sind sehr dicht von einer Anzahl von immergrünen und sommergrünen Gehölzen bedeckt, wie Acer rubrum L., Ulmus floridana Chapm., Tilia floridana Small, Carpinus caroliniana Walt., Taxodium distichum (L.) L. C. Rich., Celtis mississippiensis Bosc., während unter den immergrünen Gehölzen zu erwähnen sind: Magnolia grandiflora L., M. glauca L., Quercus virginiana Mill., Sabal palmetto (Walt.) R. et S., Rhapidophyllum Hystrix (Fraser) H. Wendl. und andere. Groß ist die Zahl der Lianen aus den Gattungen Smilax, Vitis, Ampelopsis, Berchemia, Bianonia, Decumaria und anderen. All diese Gehölze bedingen tiefen Schatten und ihr Laub bildet eine reichliche und dicke Humusschicht, in der sich Apteria entwickelt. Niemals ist diese Art an trockenen oder sandigen Stellen zu finden.

Die Pflanze findet man hie und da einzeln, meist in lockeren Gruppen, welche viele Quadratmeter bedecken oder in kleinen Gruppen mit dicht zusammenstehenden Individuen.

In Mittelflorida erscheinen die Blüten fast das ganze Jahr hindurch, obgleich man die wenigsten in den Monaten Dezember und Januar findet, wenn die Temperatur nicht selten bis auf — 2 bis —  $3^{\rm o}$  C sinkt.

## Morphologie

Die Pflanzen erreichen eine Höhe von 5 bis 25 cm. Die Stengel sind 1 bis  $1\frac{1}{2}$  mm dick; der Teil, welcher sich in der Luft entwickelt, ist violett bis purpur. Der Stengelteil am Boden und unter der Erde ist weiß.

Die kleinen schuppenförmigen Blätter sind 1 bis 2 mm lang; sie sind sitzend, die Enden sind meistens zugespitzt, nur die, welche sich an den unterirdischen Stengelteilen entwickelten, sind etwas abgerundet; sie stehen abwechselnd (Abb. 1, Fig. 9 und 10). Alle Teile der Pflanze sind fast chlorophyllos. Die Stengel sind am Fuße häufig verzweigt und bilden dann zwei bis fünf Seitentriebe. Jeder Stengel entwickelt eine bis fünf, in selteneren Fällen sechs bis zehn Blüten. Erst öffnen sich die untersten Blüten. Die meisten Blüten stehen etwa horizontal, seltener hängen sie nach unten, wie in Abb. 1, Fig. 1.

Die meisten Blüten öffnen sich am frühen Morgen, wenige folgen in den Nachmittagsstunden und ich habe nur ganz wenige gesehen, welche sich während des Abends öffneten.

Die Blüten sind etwas glockenförmig bis röhrenförmig und erreichen eine Länge von 8 bis 12 mm. Die mehrseitig symmetrische Blumenkrone ist aus zwei Kreisen zusammengesetzt, deren Glieder miteinander verwachsen sind. An der geöffneten Blüte bemerkt man sechs Kronlappen; drei davon sind breit, die anderen sind beträchtlich schmäler. Im Knospenzustand bemerkt man, daß die drei breiten von außen die Blütenknospe bedecken, während des Öffnens weichen erst diese drei voneinander, man sieht alsdann die schmäleren, welche noch mit ihren Spitzen nach der Mitte der Blüte gerichtet sind, jedoch bald nachher sich ausbreiten.

Betrachtet man die Blüten von außen, bemerkt man, daß sie nicht gleichmäßig gefärbt sind. Die Hauptfarbe ist violett bis purpur. Oben sind die Blumen dunkler, unter der Hälfte beträchtlich heller gefärbt. Im Innern der Blüte sieht man eine Anzahl von dunkelpurpurnen Streifen, die Honigmarken. Sie gehen bis ans Ende des Andröceums hinunter. Eine Honigmarke verläuft entlang jedes schmalen Kronblattes und zwei verlaufen entlang der beiden Seiten der breiteren Kronblätter. Am Grunde der Blumenkrone wird Nektar abgeschieden, was man gut bemerken kann, wenn man die Blüten ein paar Tage z. B. in einer Petrischale geschlossen gehalten hat, so daß übermäßige Verdunstung ausgeschlossen ist. Sonst läßt der Nektar sich nicht so leicht nachweisen.

Das sehr interessante Andröceum ist aus drei Staubgefäßen zusammengesetzt und bis zu vier Fünftel mit der Krone verwachsen. Nur am Ende der Staubgefäße zeigt sich ein kleiner freier Teil des Filamentes. Jedes Staubgefäß befindet sich gegenüber einem der schmalen Kronblätter. Sie sind etwa 4 bis 5 mm lang (Abb. 1, Fig. 3, 4 und 5).

Das Konnektivum ist von einer sehr eigentümlichen Gestalt (Abb. 1, Fig. 4), die auch für die meisten anderen Arten aus der Familie der Burmanniaceae charakteristisch ist. Auch sind die becherförmigen Antherensäcke eine ungewöhnliche Erscheinung; sie enthalten je einen Pollenklumpen (Abb. 1, Fig. 5), aus dem sich das einzelne Pollenkorn schwierig befreien läßt. Sobald ein Filament am oberen Teile des Andröceums frei wird, breitet es

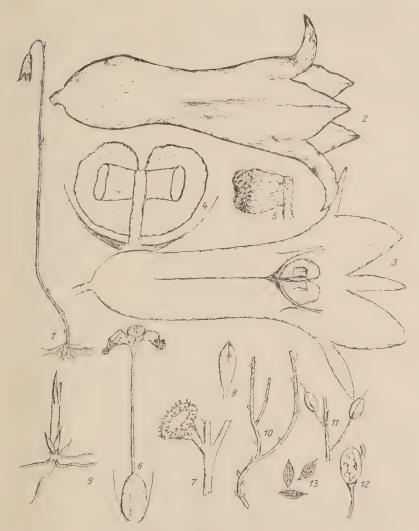


Abb. 1. Apteria aphylla, äußere Morphologie

Fig. 1. Ganze Pflanze mit hängender Blüte. — Fig. 2. Blüte von außen. — Fig. 3. Blüte längs durchschnitten. — Fig. 4. Endteil eines Staubgefäßes mit ausgebreiteten Konnektivlappen und den beiden Antherensäcken. — Fig. 5. Antherensäck. — Fig. 6. Fruchtknoten mit Griffel und Narben. — Fig. 7. Einzelner Narbenlappen. — Fig. 8. Blütenknospe. — Fig. 9. Wurzeln. — Fig. 10. Basaler Teil des Stammes. — Fig. 11. Unreife Früchte. — Fig. 12. Aufgesprungene Kapsel. — Fig. 13. Samen

sich etwas aus, an der Innenseite findet man in ziemlich bedeutendem Abstande die zwei gegenübergestellten Antherensäcke, dahinter breitet sich das Konnektivum außerordentlich aus und zeigt eine blumenkronähnliche Beschaffenheit. Es ist violett oder lila gefärbt, so dünn wie die Kronblätter. Der Blütenstaub kommt in Form eines Klümpehens aus dem Antherensack und weit genug hinaus, daß wenigstens ein Teil davon gegen den Rand der Narben des Gynöceums zu liegen kommt. Man sieht alsdann, daß viele Papillen (Abb. 1, Fig. 7), welche an den Seiten der Narben liegen, von dem Pollenklümpehen belegt sind.

Das Gynöceum ist aus drei miteinander verwachsenen Karpellen (Abb. 1, Fig. 6) zusammengesetzt. Die Fruchtknoten sind oval und etwas kantig. Die Blumenkrone ist ein beträchtliches Stück mit dem Fruchtknoten verwachsen. Er ist dreifächerig und enthält zahlreiche Samenanlagen.

Der weiße Griffel ist fadenförmig und trägt drei stark entwickelte Narbenlappen; jeder derselben breitet sich zwischen die zwei Antherensäcke und Konnektive aus. Die Lappen sind, wenn sie empfängnisfähig sind, gelblich und besitzen auf ihrer Oberfläche stark ausgebildete Papillen (Abb. 1, Fig. 7). Während des Abblühens fällt die Blumenkrone nicht ab, sondern sie trocknet ein, verschrumpft und bleibt an den Fruchtknoten hängen.

Die Früchte reifen das ganze Jahr hindurch. An einem Stengel kann man nicht selten Blüten und halbreife Früchte finden.

Das Freiwerden der reifen Samen geschieht durch Aufspringen der Früchte mit drei Klappen. Das ist morphologisch augenscheinlich der ursprüngliche Weg. Man kann aber auch sehr häufig beobachten, daß die Früchte durch Verfaulen des Fruchtgewebes hie und da Öffnungen zeigen. Dadurch werden die staubfeinen Samen frei und können durch den Wind verbreitet werden.

Über die Keimung der Samen konnten keine Beobachtungen gemacht werden. Weder in der Natur, noch durch verschiedene Kulturversuche, wie Aussäen in verschiedenen Bodenarten, Aussäen nach längerem Aufbewahren, künstliches Anbringen der Mykorrhizen, Beeinflussung der Samen durch Kälte, Äther und Chloroform, war ich jemals in der Lage, Keimlinge zu erhalten.

## Bestäubung der Blüten

Die Blüten haben keinen Duft und könnten nur wegen ihrer Farbe von Insekten bemerkt werden. Blühende Pflanzen, welche sporadisch im Walde vorkommen, können wohl nur mit Mühe von Tieren beachtet werden, obgleich sie doch häufig Früchte tragen. Individuen, welche in dichten Gruppen auftreten, lessen sich leichter beobachten, besonders, wenn es Albinos sind oder wenn sie sehr hell violett gefärbt sind. Stundenlang habe ich in vier Jahren während verschiedener Tages- und Jahres-

zeiten die Blüten beobachtet, ob sie nicht von Insekten besucht werden und das ist nur selten der Fall. Sehr selten sieht man, daß Insekten einen Besuch abstatten und noch niemals habe ich auf den Blüten irgendwelche Hummeln, Bienen oder Schmetterlinge gefunden. Das schließt selbstverständlich noch nicht aus, daß es doch wohl in ganz seltenen Fällen zu einem Insektenbesuch kommt. Mehrere Male habe ich in den Blüten ganz kleine pollenfressende Milben aus der Gattung Frankliniella gesehen. die auch sehr viel in den Blüten anderer Pflanzenarten zu finden sind und sehr viel zur Bestäubung beitragen.

Die oben beschriebenen Narbenlappen liegen, wie schon gesagt, in derselben Höhe wie die Antheren und dabei liegt jeder Narbenlappen zwischen zwei gegenübergestellten Antherensäcken. Der Pollen, nicht selten die ganze Pollenmasse kommt nun ganz leicht auf die Narbe, wodurch Autogamie gesichert ist. Ich habe Blüten gesehen, in denen alle drei Narbenlappen durch die sechs Pollensäcke bestäubt waren. Allerdings wurden auch Blüten beobachtet, in denen die Narbe ein paar Millimeter zu hoch stand, wodurch eine Autogamie unmöglich war.

Diese Selbstbestäubung findet bisweilen schon statt, bevor die Blüte geöffnet ist. Im Knospenzustande, namentlich etwa einen Tag vor dem Öffnen der Blüten sind die Narbenlappen schon ganz ausgebreitet und augenscheinlich empfängnisfähig. Jedoch findet man alsdamn noch keinen Pollen aus den Antherensäcken heraustreten. Jedoch schon bei geringster Berührung kommt der Pollen aus den Antherensäcken hervor. Nur ein paar Stunden vor dem Öffnen kann Selbstbestäubung ohne äußere Berührung stattfinden, wenn die reifen Pollenmassen gänzlich oder zum Teil aus den Antherensäcken entlassen werden.

Kommt es zum Insektenbesuche, so kann infolge der ganzen Einrichtung der Blüten leicht eine Kreuzbestäubung eintreten. Versucht ein Insekt in die Blüte einzudringen, so ist ein großer Teil des Zugangs verschlossen durch die Anhängsel des oberen Teiles der Staubgefäße. Diese Anhängsel des Konnektivums sind breit und wölben sich bis zur Mitte der Blüte über. Die Stellen zwischen den Konnektiven sind nur zum Teil frei, da etwa die Hälfte noch eingenommen wird von den Narbenlappen, wovon sich je einer zwischen zwei Staubgefäßen befindet. Nur in der Nähe der Peripherie, zwischen zwei Konnektiven, ist ein freier Zugang, der nach dem Boden der Blüte leitet. Kommt nun ein Insekt, so ist es leicht, durch diese offen gelassenen Stellen zu kriechen oder den Rüssel zu stecken, wodurch die Pollenmassen berührt werden, die leicht an dem Insektenkörper kleben bleiben. Entweder während des Einganges oder des Ausganges kann das Insekt die Narbe berühren und damit Bestäubung hervorrufen. Auch kann es nach einer anderen Blüte fliegen und Kreuzbestäubung bewirken.

Bestäubung durch Milben oder Acarinae kommt viel allgemeiner

vor, diese kleinen, kaum einen Millimeter langen Tiere können jedoch unmöglich oder kaum von Pflanze zu Pflanze laufen und hiedurch Kreuzbestäubung hervorrufen. Jedoch eine Bestäubung innerhalb derselben Blüte (und auch einmal eine Pollinisierung zwischen zwei Blüten derselben Pflanze) habe ich sehr häufig beobachten können. Diese Tiere fressen den Blütenstaub, wobei ihr Körper auch noch damit bedeckt wird. Ich habe Milben gesehen, deren Körper von Blütenstaub bedeckt war, die über und zwischen den Papillen der Narben herumkrochen und darauf eine ganze Menge Pollen hinterließen.

Befruchtung ist also der Erfolg von Autogamie und Pollenübertragung durch Milben, während fliegende Insekten kaum in Betracht kommen.

Innerhalb 12 bis 18 Stunden kann man schon beobachten, daß sich die Fruchtknoten weiter entwickeln. Etwa ein Drittel bis die Hälfte der Blüten bilden keine Früchte.

#### Anatomie

Die anatomischen Verhältnisse bei Apteria aphylla sind einfach, jedoch ist manches von Interesse.

#### Der Stengel

Der Stengel, welcher eine Höhe von etwa 5 bis 25 cm erreicht, ist histologisch einfach. Die Epidermis ist aus großen Zellen gebildet, manchesmal sind diese beträchtlich verlängert und haben dadurch ein papillenartiges Aussehen. Hie und da bemerkt man ein paar Stomata, welche keine Besonderheiten aufweisen. Auf diese Epidermis folgen Rindenparenchymzellen. Die der ersten Reihe haben eine dünne Membran; darauf folgen drei bis vier Reihen von Zellen, deren Membranen wesentlich dicker sind. Sie lassen sich mit Safranin färben, was nicht der Fall ist bei der ersten Reihe der Rindenparenchymzellen. Stämme, welche sich jedoch in der Erde entwickelt haben, zeigen nicht diese Verdickungen der Membranen der inneren Rindenparenchymzellen; die Membranen sind einfach und lassen sich nicht mit Safranin färben, sondern nur mit Hämatoxylin (Abb. 2, Fig. 1 und 2).

Die Gefäßbündel stehen auf dem Querschnitt in einem Kreis und sind nicht wie bei den typischen Monokotylen gleichmäßig verteilt. Sie sind kollateral gebaut. Die Xylem- und Phloëm-Elemente bestehen nur aus sehr wenigen Zellen und Tracheiden, welche einen geringen Durchmesser haben. Die geringe Entwicklung des Xylems steht ohne Zweifel mit der geringen Blattentwicklung im Zusammenhange. Das Protoxylem ist aus drei bis fünf sehr kleinen tracheidenähnlichen Gebilden und Xylemparenchym zusammengesetzt. Nachher folgt das Metaxylem, dessen Elemente ebenfalls in geringer Zahl vorhanden sind; der Durchschnitt der Fasern und Gewebe ist jedoch größer (Abb. 2, Fig. 3). Die Endodermis zieht sich durch den ganzen Stamm.

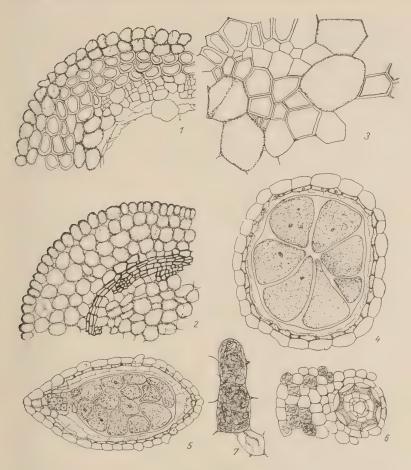


Abb. 2. Apteria aphylla, Anatomie

Fig. 1. Querschnitt durch ein oberirdisches Stammstück. — Fig. 2. Querschnitt durch den unterirdischen Teil eines Stammes. — Fig. 3. Gefäßbündel. — Fig. 4. Querschnitt durch einen Samen. — Fig. 5. Längsschnitt durch einen Samen. — Fig. 6. Querschnitt durch eine Wurzel. — Fig. 7. Einzelne Rindenparenchymzellen der Wurzel mit Hyphen

Im Zentrum des Stammes findet sich das Mark. Dieses Gewebe hat eine geringe Ausdehnung, jedoch sind die Zellen groß. Man kann es stets beobachten in den Stammteilen, welche sich im Boden entwickelt haben. Ältere oberirdische Stämme zeigen häufig kein Mark mehr (Abb. 2, Fig. 1 und 2).

#### Das Blatt

Das Blatt ist morphologisch und physiologisch stark reduziert. Es ist außerordentlich klein und chlorophyllos; es fehlt infolgedessen alles, was mit der Photosynthese im Zusammenhange steht. Die Folge davon ist der einfache anatomische Bau. Auf einem Querschnitte bemerkt man an der Ober- und Unterseite einfache Epidermis, welche an der Unterseite hie und da einige Stomata zeigt. Zwischen beiden Oberhäuten findet man zwei bis drei Zellenreihen, welche das übrige Parenchymgewebe darstellen und welche keine Differenzierung aufweisen. Die Gefäßbündel des Blattes sind sehr reduziert und nur aus ein paar Xylemund Phloëm-Elementen zusammengesetzt.

#### Die Wurzel

Das Wurzelsystem ist nicht weit ausgebreitet und nur aus ganz dünnen Wurzeln zusammengesetzt. Obgleich Apteria aphylla als eine saprophytische Art gilt, habe ich an den verschiedenen Individuen zu beobachten versucht, ob sie nicht doch ein Parasit ist. Ganz behutsam wurden die Pflanzen mit Wurzeln von anderen Arten aus dem Boden gegraben und entweder vorsichtig abgewaschen oder es wurde die Erde mit Pinzetten, Präpariernadeln usw. vorsichtigst entfernt. Jedoch habe ich niemals irgendwelche Verbindung mit Wurzeln von anderen Pflanzen beobachten können, was darauf hinweisen würde, daß man es hier mit einem Parasiten zu tun hat.

Es fehlt eine Wurzelhaube, auch gibt es keine Wurzelhaare. Auf einem Querschnitte bemerkt man, daß dem Epidermisgewebe ein Rindenparenchym folgt, das aus vier bis fünf Reihen Zellen besteht. Innerhalb aller Zellen findet man eine reichlich entwickelte Menge von Hyphen. Sie kommen niemals an die Peripherie der Wurzel, sondern bleiben innerhalb der Epidermis und des Rindengewebes; die Mykorrhiza ist daher endotroph (Abb. 2, Fig. 6 und 7). Hie und da kann man leicht beobachten, wie die Hyphen von einer Zelle in andere gehen. Es war bis jetzt unmöglich, diesen Pilz zu bestimmen, da die Entwicklung von Fruchtkörpern nicht beobachtet werden konnte. Bei verschiedenen Hängetropfkulturen bildeten sich ovale bis runde konidiensporenähnliche Gebilde an den Enden von Hyphen.

Es sei erwähnt, daß die Mykorrhiza sich auch in den unterirdischen Stengelteilen findet, obgleich sie hier nicht so stark ausgeprägt ist.

In der Mitte der Wurzeln befindet sich ein kleines Gefäßbündel, das sehr primitive Xylem- und Phloëm-Elemente hat. Man findet jedoch große perizykle Zellen und eine mächtig entwickelte Endodermis (Abb. 2, Fig. 6), welche nach der Innenseite sehr dicke Wände hat. Obgleich die Bündel klein und rudimentär sind, läßt sich doch an ihnen ein tetrarcher Bau erkennen.

#### Die Samen

Die Samen von Apteria aphylla haben einen sehr einfachen Bau. Wie bei den Orchideen sind sie sehr klein und leicht. Sie haben eine Länge von  $^3/_4$  mm, eine Breite von  $^1/_4$  mm und eine Dicke von  $^1/_4$  mm. Wenn trocken, werden sie leicht durch den geringsten Wind weit fortgetragen. Die Samenschale ist aus ein paar Geweben zusammengesetzt, der Embryo ist ungegliedert, während das Endosperm aus wenigen, jedoch großen Zellen zusammengesetzt ist (Abb. 2, Fig. 4 und 5).

Histologisch finden wir das Folgende. Die hellgefärbte Samenschale besteht an der Außenseite aus einer einschichtigen Epidermis, die aus ziemlich großen Zellen zusammengesetzt ist. Ihr folgt ein anderes einschichtiges Gewebe, dessen Zellen im Gegensatz zur Epidermis nicht selten noch lebendes Protoplasma enthalten zur Zeit, in der die Samen schon reif sind. Diese Zellen sind viel kleiner als die der Epidermis und sind nach meinem Erachten sehr wahrscheinlich Reste des äußeren Integuments. Dann folgt eine Schicht, die sehr undeutlich ist und nur aus Resten von Zellen zusammengesetzt ist. Manchmal sieht es aus, als wenn es sich um zwei bis drei Schichten von Zellenresten handeln würde, die wohl auf das innere Integument und den Nuzellus zurückgehen.

Von mehr Interesse ist das mächtige Endospermgewebe, dessen Zellen man wohl fast auf jedem Längs- oder Querschnitte zu sehen bekommt. Die Zellen sind sehr groß und werden überall von einer dicken Membran umgeben. Dieses Endosperm ist aus etwa 50 bis 80 Zellen gebildet. Auf Durchschnitten sind die Zellen etwa dreieckig, rund oval bis ganz uneben geformt, was von ihrer gegenseitigen Lage und Entwicklung abhängt. Diese Zellen sind überall ganz von Reservestoffen angefüllt, auch ist bisweilen ein Nukleus klar zu sehen. Wenn man den Zellen Jod zusetzt, so färben sich Teile des Inhaltes gelb bis bräunlich, was an die Anwesenheit von Eiweißstoffen oder an die von Goebel und Suessenguth bei Thismia nachgewiesenen Polysacchariden denken läßt. Sie sind der Hauptmenge nach mit Stärkekörnern gefüllt, die sich leicht mit Jod nachweisen lassen. Die Stärkekörner haben eine Länge von 1 bis 6, seltener bis 10 Mikron und zeigen undeutliche exzentrische Schichtung. Mit Sudan III, Alkannin oder Osmiumsäure lassen sich keine Öltropfen nachweisen. Der Embryo ist wie bei den Orchideen sehr rudimentär entwickelt. Organe wie Kotyledonen, Plumula usw. sind in den Samen noch nicht zu finden.

Über eine eingehendere entwicklungsgeschichtliche und zytologische Untersuchung der Entwicklung von der Eizelle bis zur Samenbildung gedenke ich später zu berichten.

#### Literatur

- Engler und Prantl. Die natürlichen Pflanzenfamilien. II. Teil, 6. Abt., 1889.
  Small J. K. Flora of the Southeastern United States. Zweite Aufl., 1913, S. 308 bis 309.
- Wettstein R. Handbuch der systematischen Botanik. Dritte Aufl., 1921, S. 882 und die dort zitierte Literatur.
- Goebel K. und Suessenguth K. Beiträge zur Kenntnis südamerikanischer Burmanniaceen. Flora, N. F., XVII. Bd., 1924.

## Fortschritte der pflanzlichen Reizphysiologie

Sammelbericht

#### Von

#### Karl Linsbauer (Graz)

Wenn ich - einer Einladung der Schriftleitung dieser Zeitschrift Folge leistend — den Versuch mache, die Ergebnisse der neueren reizphysiologischen Literatur auf eng begrenztem Raum zur Darstellung zu bringen, so bin ich mir von vornherein der Schwierigkeit eines solchen Unternehmens bewußt; sie liegt zum Teil darin begründet, daß die einzelnen Kapitel der Reizphysiologie nach Problemstellung und Bearbeitung so stark voneinander abweichen, daß die Darstellung gelegentlich auf leitende Gesichtspunkte verzichten und sich auf die bloße Registrierung von Tatsachen beschränken muß. Wenn aber gewisse aktuelle Fragen zu Knotenpunkten wissenschaftlicher Untersuchung werden, dann würde wieder Kritik und Auswertung der Befunde den gegebenen Raum bei weitem überschreiten. Ich muß mich daher darauf beschränken, aus der neueren Literatur einige wichtigere Tatsachen herauszugreifen und mit früheren Ergebnissen und Anschauungen zu verknüpfen, um dem Leser eine schnelle Orientierung über unser Gebiet zu ermöglichen, ohne der wissenschaftlichen Bedeutung der einzelnen Arbeiten immer gerecht werden zu können.

Wesentlich erleichtert wird meine Aufgabe durch eine Reihe ausgezeichneter Sammelreferate, die einzelnen Teilgebieten der Reizphysiologie gewidmet sind. Ich nenne an erster Stelle die vorzüglichen kritischen Aufsätze in den Ergebn. d. Biolog.<sup>5</sup>, <sup>40</sup>, <sup>55</sup> von Brauner (Blaauwsche Theorie), Stark (Reizleitung) und Zimmermann (Georeaktionen); sehr willkommen ist ferner die zusammenfassende Darstellung des letztgenannten Autors über das Problem des plagiotropen Wuchses<sup>56</sup> und das Sammelreferat von Söding<sup>38</sup> über die Wuchshormone. Einen Literaturnachweis über die amöboide Bewegung hat Speck<sup>37</sup> gebracht. Der vorliegende Bericht wird im allgemeinen an diese Darstellung anknüpfen. Auf frühere Arbeiten soll nur dann hingewiesen werden, wenn sie für die besondere Gestaltung eines Problemes von Bedeutung geworden sind.\*

<sup>\*</sup> Im Literaturnachweis sind nur die neueren, aus den Jahren 1927 und 1928 stammenden Arbeiten aufgeführt, soweit sie im Text Erwähnung fanden (einige der 1927 erschienenen Arbeiten, die in dieser Zeitschrift bereits

I. M. Janse<sup>22</sup> hat kürzlich mit Recht auf das willkürliche Moment bei der üblichen Unterscheidung der Reizbewegungen in Tropismen und Nastien hingewiesen; der "primäre" Erfolg der Reizung wäre in beiden Fällen oft so ähnlich, daß eine scharfe Trennung nicht gerechtfertigt sei. Der Verfasser schlägt daher eine Gliederung in "Zwangs- und Suchbewegungen" vor; die ersteren umfassen solche Bewegungen, die stets in einer vom anatomisch-physiologischen Verhalten festgelegten Weise vor sich gehen (Nyktinastie), während im anderen Falle die Bewegung "weder in Richtung noch in Amplitude vorgeschrieben" ist (Tropismen). Ob sich diese Einteilung einbürgern wird, scheint dem Referenten zweifelhaft; auch gegen sie ließen sich manche Bedenken vorbringen; die neuen Termini sind vielleicht auch nicht ganz glücklich gewählt, machen doch gerade die Tropismen den Eindruck des Zwangläufigen. Im Nachfolgenden will ich jedenfalls im Interesse der Übersichtlichkeit die altgewohnten Bezeichnungen beibehalten.

### I. Plasmabewegung und Taxien

In Fortsetzung seiner Studien über die Plasmaströmung bei Vallisneria kam Fitting<sup>13</sup> zu sehr bemerkenswerten Ergebnissen; die mit mustergültiger Methode durchgeführten Untersuchungen gestatteten es, für verschiedene Stoffgruppen die Schwellenwerte zur Auslösung der Plasmabewegung (Chemodinese) zu ermitteln. Während nun reines destilliertes Wasser keine Strömung hervorruft (ob eine Abhängigkeit von pa vorhanden ist, wurde nicht ermittelt), ergab sich, daß die a-Aminosäuren (Asparagin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Histidin) schon bei einer Verdünnung von 1:30 bis 80 Millionen ihren Schwellenwert erreichen: ihre Wirkung steigt dabei mit der Verlängerung der C-Kette. Da alle übrigen Stoffe weitaus höhere Schwellenwerte aufweisen, ist anzunehmen, daß auch die seinerzeit erwiesene Wirkung stärkst verdünnter Filterextrakte (FITTING 1925) wahrscheinlich auf ihrem Gehalt an Aminosäuren beruht; jedenfalls handelt es sich auch in diesem Falle um wasserlösliche und hitzebeständige, dabei aber um durch Bakterien leicht zerstörbare und an sich ungiftige Stoffe.\*

referiert wurden, mußten wegen Raummangels unberücksichtigt bleiben); in diesem Falle erscheinen im Text die Autorennamen mit fortlaufender Nummer aber ohne beigesetzte Jahreszahl. Bei Arbeiten aus früherer Zeit ist dagegen das Erscheinungsjahr neben den Autorennamen gesetzt, das ausführlichere

Zitat hingegen zur Raumersparnis weggelassen.

\*  $\alpha$ -Aminosäuren bewirken nach Freundlich (Protoplasma 2, 1927) eine starke Viskositätserniedrigung. Es ist eine gewöhnliche Erscheinung, daß die Plasmaströmung durch Verletzungen ausgelöst wird. Hartsema (1924) fand z. B. neuerdings, daß in der Begonia-Epidermis bei der Anlage von Adventivsprossen eine lebhafte Strömung einsetzt, die wohl mit der Diffusion von "Wundstoffen" in Zusammenhang stehen und auf der Bildung von Aminosäuren beruhen könnte.

Untersuchungen über Photodinese wurden am Bonner Institut am gleichen Material von Schweikerdt<sup>36</sup> durchgeführt. Die Lichtempfindlichkeit (dunkel adaptierter) Vallisneria-Blätter erwies sich als unerwartet hoch: 0.5 M rufen bereits bei entsprechend langer Einwirkung Plasmaströmung hervor, an der sich die Chloroplasten beteiligen. Das vorausgehende Stadium der "Mikrosomenbewegung" besitzt vielleicht eine noch niedrigere Schwelle. Besonders beachtenswert scheint dem Referenten die Tatsache, daß für die Photodinese die Produktensregel (i  $\times$  t = konst.) augenscheinlich keine Gültigkeit besitzt; bei gleicher Lichtmenge ist vielmehr der Reizerfolg bei niedriger Intensität relativ größer. Ob das Nichtzutreffen des Reizmengengesetzes in diesem und in anderen Fällen (Brauner 1925, Oehlkers 1926) in der besonderen Natur der Reizvorgänge gelegen ist, bedarf noch kritischer Untersuchung. Die Reaktionszeit wurde für höhere Lichtintensitäten mit etwa 5 Minuten ermittelt. Es sei noch hervorgehoben, daß ultrarote Strahlen die Strömung nicht hervorzurufen vermögen und daß das rote Licht sich am wirksamsten erwies.

Einen anderen Charakter besitzt die Plasmaströmung in Wurzelhaaren, wo sie dauernd vor sich geht und durch äußere Einwirkung nur in ihrer Intensität verändert werden kann. Strugger 1926 und 42 studierte ihre Abhängigkeit vom pH der Lösung, wobei die Strömungsgeschwindigkeit an den Mikrosomen im Dunkelfeld ermittelt wurde. Es ergab sich eine mehrgipfelige Kurve, die mit der Kurve anderer physikalisch-chemischer Veränderungen einen weitgehenden Parallelismus aufwies. Die Maxima der Geschwindigkeit entsprechen den Minima der Ausflockung. Auch bei den Characeen geht die Strömung dauernd vor sich. Die ungewöhnlich langen Zellkerne der Rhizoiden liegen dabei in einer peripheren, unbewegten Plasmaschichte (Linsbauer<sup>28</sup>). Neuerdings wurde die Aufmerksamkeit auch wieder auf die schon lange erkannte Erscheinung der rotierenden Chloroplasten bei Characeen gelenkt (Stalberg <sup>39</sup>), doch steht eine endgültige Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung noch immer aus.

Was die Reizbewegungen der Einzelligen betrifft, so seien hier zunächst die Untersuchungen von Reimers<sup>35</sup> über die Thermotaxis niederer Organismen hervorgehoben, die in mancher Hinsicht von älteren Beobachtungen abweichen. Bakterien, Cyanophyceen und Farnspermatozoiden erwiesen sich als thermotaktisch nicht reizbar, unter den Bacillariaceen und Flagellaten verhalten sich dagegen sogar verwandte Formen sehr verschieden. Der Verfasser sieht in dieser Reizbefähigung keinen ökologischen Vorteil in dem Sinne, daß den thermotaktischen Organismen etwa das Aufsuchen eines Temperaturoptimums möglich wäre. Die Frage, ob diese Reizreaktionen topischen oder phobischen Charakter aufweisen. läßt Verfasser mit Recht unentschieden, zumal die ältere Anschauung, daß es sich dabei um ein qualitativ verschiedenes Reizgeschehen handle,

kaum mehr aufrecht zu erhalten ist. Eine Thermotaxis ist auch für Plasmodien nachgewiesen (Unterschiedsschwelle 3°C), doch kann die bekannte Erscheinung der Rheotaxis weder auf diese noch auf Hydrotaxis, deren Schwelle schon bei 0,002% Dampfspannung liegt, zurückgeführt werden (M. H. Keferstein²4). Die Plasmodien reagieren tatsächlich auf strömendes Wasser, wobei sich eine Geschwindigkeit von 1 bis 2 cm pro Minute am günstigsten erwies.

### II. Tropismen

Auf dem Gebiete der Tropismenforschung ist ein zielsicheres Fortschreiten zu konstatieren. Die Entdeckung des Reizmengengesetzes, die nun schon zwei Dezennien zurückliegt, hat den Weg für eine quantitative Forschung freigelegt, die zur Voraussetzung einer eindringlicheren reizphysiologischen Analyse geworden ist. Das reiche Zahlenmaterial, das Zollikofer<sup>59</sup> für die "Tabulae Biologicae" verarbeitet hat, gibt eine Vorstellung der gewaltigen, auf diesem Gebiete geleisteten Arbeit. Die Entdeckung der "Längskraft" durch M. M. Riess, die Aufstellung der Blaauwschen Hypothese, die Hormonlehre sowie das Eindringen kolloidchemischer Gesichtspunkte in die kausal-mechanische Betrachtung der Reizvorgänge gaben der Tropismenforschung neue Impulse.

Gegenüber diesen neu gewonnenen Gesichtspunkten ist in den letzten Jahren die Hypothese der pflanzlichen "Sinnesorgane" einigermaßen in den Hintergrund gerückt. Was die Statolithentheorie betrifft, gibt ZIMMERMANN<sup>55</sup>, S. 128, vielleicht die Ansicht der Mehrheit wieder, wenn er von einem "nahezu 100% Wahrscheinlichkeitsbeweis" spricht. Kürzlich hat Protic<sup>31</sup> die Statolithentheorie an Euphorbia Lathyris geprüft und fand, wie nicht anders zu erwarten war, eine der Theorie entsprechende Beziehung zwischen dem Auftreten der Statolithenstärke und dem geotropischen Verhalten. Wenn man aber wieder hört, daß auch der Grad der Beweglichkeit von Blattgelenken mit der Anwesenheit von Statolithenstärke zusammenhängt (Fehse<sup>12</sup>), dann kann man sich des Gedankens nicht erwehren, daß diese vielleicht doch nur mit dem Mechanismus der Reaktion koordiniert ist. Jüngst hat Frl. v. Ubisch<sup>45</sup> auf neuem Wege eine Entscheidung angestrebt, die gegen die Theorie ausgefallen ist. Anknüpfend an frühere Versuche von ZIMMER-MANN<sup>57</sup> über die Längskraft, in denen festgestellt werden konnte, daß Keimwurzeln bei senkrechter Orientierung zur Klinostatenachse sich immer so krümmen, als wäre das Objekt in derjenigen Horizontallage geotropisch gereizt worden, aus der es bei weiterer Rotation in die Inverslage übergeht, konnte v. Ubisch nun zeigen, daß diese Krümmungen ganz unabhängig von der Lagerung der Stärkekörner bei Beginn der Rotation erfolgt. Haberlandt<sup>19</sup> läßt jedoch dieses "experimentum crucis" nicht gelten und zeigt, wie auch dieses Ergebnis mit der Statolithentheorie oder vielmehr diese mit jenem in Einklang gebracht werden könnte. Zu diesem Behufe bedarf es nur der Annahme, daß in den Statozysten eine Längspolarität besteht und daß die Reibung der entlang der Hautschichte der Längswände gleitenden Stärkekörner eine verschiedene Deformation und demgemäß einen verschiedenen Reizeffekt bedingt, je nachdem sich die Körner in akroskoper oder basiskoper Richtung bewegen. Frl. Zollikofer² betont in einer kritischen Besprechung, daß die Statolithenhypothese nur für die geotropischen Erscheinungen Geltung beanspruche, während sich aus Ubischs Versuchen ergebe, daß geotonische Wirkungen nicht mit Stärkeumlagerungen parallel gehen. In diesem Falle wäre also doch wohl eine Geoperzeption ohne Statolithenapparat möglich.

Eine ganz unerwartete Modifikation und Erweiterung erfuhr die Statolithentheorie jüngst durch Janse<sup>23</sup>, der sie zu einer allgemeinen Hypothese der "Suchbewegungen" ausbaut; der Statozyst wird zum universellen Perzeptionsorgan, die verschiedenartigen Reize können unter Umständen durch eine Umlagerung der geotropischen Struktur wirken. Diese Hypothese setzt allerdings verschiedene Unterhypothesen voraus, insbesondere die Annahme, daß die Ruhelage eines Organs gegeben ist, "wenn die Stelle maximaler Erregbarkeit gereizt wird" sowie, daß die Lage dieser Stelle innerhalb der Zelle verschiebbar ist. Mit diesen und einigen anderen Annahmen gelingt es nun freilich, sehr verschiedenartige, durch Schwere und Licht ausgelöste Krümmungen und Torsionen an ortho- und plagiotropen Organen, Nutationen und selbst die Windebewegung auf ein Schema zurückzuführen, doch bedürften wohl vorerst die Voraussetzungen einer eingehenderen Begründung, als sie ihnen bisher zuteil geworden ist. Auch muß es Referent bedauern, daß die Hypothese ihre Geltung nicht an den Ergebnissen der modernen Forschung erprobt und nur die ältere Literatur berücksichtigt. Die Haberlandtschen "Linsenzellen" sollen als Statozysten zu betrachten sein, die ihre Statolithen verloren und sich dafür "einer Konzentration des einfallenden Lichtbündels angepaßt haben". Mit Gedanken, die weder bewiesen noch widerlegt werden können, ist der Wissenschaft wenig gedient, da ihnen auch der heuristische Wert fehlt.

Aktueller als die Frage der Existenz von Druck- und überhaupt von Reizvermittlern ist heute die Erforschung der ersten zellulären und insbesondere plasmatischen Veränderungen, die mit der Reizaufnahme verknüpft sind. Es fehlt in dieser Hinsicht nicht an bedeutungsvollen Ansätzen (Cholodny 1918, Small 1920), die zu Arbeitshypothesen speziell auf dem Gebiete des Geotropismus geführt haben. Von neueren Untersuchungen sind in diesem Zusammenhang insbesondere die Arbeiten von Brauner<sup>6</sup> über den "geoelektrischen Effekt" zu nennen, aus denen hervorgeht, daß in der Horizontallage die untere Flanke von Stengel

und Wurzel gegenüber der oberen immer elektropositiv erscheint. Ist diese Beziehung der Potentialverteilung zur Richtung der einwirkenden Kraft auch nur ein rein physikalisches Phänomen, das auch an toten Objekten und Membranen auftritt und sich aus der Elektrolytenverschiebung unter dem Einflusse der Schwere erklärt, so rückt sie doch den polarisierenden Einfluß der Schwere auf die geotropisch empfindlichen Pflanzenorgane dem Verständnisse näher.

Den chemischen Veränderungen, mit denen der geotropische Reizvorgang verknüpft ist, sind neue Untersuchungen von Th. Warner<sup>51</sup> gewidmet, die an die alten Untersuchungen von G. Kraus (1879/80) anknüpfen. Bei Horizontallage der Sprosse zeigte die Oberseite des Organs regelmäßig einen relativ höheren Gehalt an freier Säure, während die Unterseite durch einen höheren Gehalt an reduzierenden Zuckern aufwies, auch dann, wenn die geotropische Aufrichtung verhindert war. Die Bedeutung dieser bemerkenswerten Differenzen für den Mechanismus der Reaktion ist indessen derzeit nicht zu erkennen; jedenfalls führten sie nicht zur Ausbildung eines osmotischen Gefälles. Es wäre nach Ansicht des Referenten auch zu untersuchen, ob sich die stofflichen Unterschiede nicht in einer Änderung der Duktilität der Zellmembranen äußern.

Als überaus fruchtbar hat sich die Diskussion über die Beteiligung von "Wuchsstoffen" - die Ausdrücke Wuchshormone oder -enzyme sollten besser vermieden werden — an den tropistischen Reizvorgängen erwiesen, die auf die Untersuchungen von Boysen-Jensen (1913) und ÁRPÁD PÁAL (1918) zurückgehen. Es kann heute als erwiesen gelten, daß diese eigenartigen "wachstumsfördernden" Stoffe nicht nur in der Gramineenkoleoptile entstehen (PAAL 1914, 1918; SÖDING 1923, 1925; Cholodny 1924 u. a.), sondern auch in der Hypokotylspitze (Burger 1925) sowie in den Blütenknospen junger Infloreszenzen (Söding 1926, UYLDERT 49) zu finden sind. Nach Dekapitation der Koleoptilenspitze bildet der Stumpf, übereinstimmenden Erfahrungen gemäß, eine neue "physiologische" Spitze aus, welche die Produktion von Wuchsstoffen übernimmt; bei Avena nimmt sie diese Funktion schon 150 Minuten nach erfolgter Dekapitation auf (Söding 1925, Dolk 1926, F. W. Went<sup>54</sup>). Die Wurzelspitzen bilden dagegen keine Wuchsstoffe aus (BÜNNING?), doch können dekapitierte Zea-Wurzeln unter dem Einfluß aufgesetzter Koleoptilen ihre geotropische Krümmungsfähigkeit wiedergewinnen. Die Koleoptilen bewirken, aufgesetzt auf Wurzelstümpfe, eine Wachstumshemmung (Cholodny 1924), während umgekehrt Wurzelstücke die Wachstumsgeschwindigkeit von Koleoptilen herabsetzen (Bünning). In fortgesetzten Untersuchungen beobachtete Cholodny<sup>9</sup>, daß das Wurzelhormon von Zea das Wachstum von dekapitierten Avena-Koleoptilen beschleunigt. Solche Koleoptilen reagieren daher normal auf Photound Geoinduktion, wenn ihnen eine Wurzelspitze von Zea aufgesetzt

wird. Gleichzeitig hemmt diese Operation aber die Regeneration einer physiologischen Spitze.

Im allgemeinen wirken die Wuchsstoffe unspezifisch; Zea-Koleoptilen fördern auch das Wachstum von Lupinus-Hypokotilen (Cholodny 1926) und Avena-Spitzen wirken auch wachstumsfördernd auf Bellis-Achsen. Ein gewisser Grad von Art- und Individualspezifität ist aber nach den Erfahrungen von Stark über den Traumatropismus (1921) doch zu erwarten; hier ergab sich wenigstens "daß die Möglichkeit der Reiz-übertragung mit dem systematischen Abstand der kombinierten Formen mehr und mehr abnimmt". Den Wuchsstoffen entgegenwirkende "Hemmungsstoffe" konnten niemals mit Sicherheit nachgewiesen werden (Beyer 1925, Frl. Tendeloo<sup>43</sup>, Frl. Gorter<sup>15</sup>).

Es erhebt sich nun die schwierige Frage, ob und inwieweit die Wuchsstoffe auch für die tropistischen Reaktionen verantwortlich zu machen sind oder ob die mit der tropistischen Krümmung verknüpften Wachstumsveränderungen durch besondere "tropistische Reizstoffe" — Tropohormone, wie sie Cholodny nennt — veranlaßt werden, die erst während der Induktion entstehen (Stark u. a.). Die Tatsachen schienen, wenigstens bis vor kurzem, gegen die letztere Eventualität zu sprechen. Die Ergebnisse der in diesem Sinne gedeuteten Versuche von Gradmann an Internodien erklärt Cholodny<sup>8</sup> in einer äußerst anregenden Studie, in der die Umrisse einer Theorie des Geo- und Phototropismus gegeben werden, durch das Zusammenwirken von Wuchs- und Wundstoffen. Desgleichen kommt F. W. Went<sup>54</sup> bezüglich des Phototropismus zu dem Ergebnisse, daß die Krümmung nicht durch besondere Reizstoffe zu erklären ist, die sich erst bei der Belichtung bilden, vielmehr auf Produktion von Wuchsstoffen beruht.

Wenn nun die normal gebildeten Wuchsstoffe allein für die Wachstumskrümmungen verantwortlich sind, so muß wieder zwischen verschiedenen Möglichkeiten unterschieden werden: ungleiche Produktion des Wuchsstoffes auf den antagonistischen Seiten (sei es. daß er auf der konvex werdenden Seite gefördert oder auf der Gegenseite zerstört wird; vgl. Stark 1924, Boysen-Jensen und Nielsen 1925) oder ungleich schnelle Diffusion aus der Produktionsstätte in die Wachstumszone. Cholodny<sup>8</sup> tritt mit guten Gründen für die letztere Auffassung ein, derzufolge also das einseitig einfallende Licht (oder ein anderer Reiz) zu einer "Polarisation" des Organs in der Reizrichtung führt, woraus eine ungleiche Verteilung des Wuchsstoffes resultiert.

Es fehlt nicht an Versuchen, die chemische Natur dieser Wundstoffe aufzuhellen. Man konnte zunächst eine Reihe chemisch sehr verschiedener Stoffe ermitteln, die in entsprechender Weise auf einen Koleoptilenstumpf aufgebracht, das Wachstum fördern oder hemmen — Seubert (1925) bezeichnet sie als "Wachstumsregulatoren" (s. auch Nielsen 1925) —

doch ist es fraglich, ob sie in irgend einer Beziehung zu den normalen Wuchsstoffen stehen. Dasselbe Bedenken gilt auch für die jüngsten Beobachtungen von Niels Nielsen<sup>29</sup>, nach denen gewisse Pilze (Rhizopus sp. u. Absidia ramosa) wachstumsbeschleunigende, thermostabile Stoffe produzieren. Ein erfolgreicher Versuch, die fraglichen Stoffe aus den Koleoptilen selbst zu isolieren, ist Went<sup>54</sup> zu danken, dem es gelang, die Substanz in Agarscheibehen überdiffundieren zu lassen. Mit dieser Methode konnten nunmehr auch quantitative Versuche mit Erfolg durchgeführt werden. (Als Wirkungseinheit wird "tip-minute" bezeichnet, d. h. die Quantität, die aus der abgeschnittenen Spitze in einer Minute in das Agarplättchen übergeht; so bezeichnet z. B. 8000 tip.-min. die Menge Wuchsstoff, die von 80 Kol.-Spitzen in 100 Min, oder von 100 in 80 Min. überdiffundiert.) Die fraglichen Stoffe erwiesen sich als lichtund hitzebeständig und sollen ein Molekulargewicht zwischen 350 und 400 besitzen. Der Wuchsstoff ist wahrscheinlich nicht spezifisch und soll nur eine erhöhte Dehnbarkeit der Membran bedingen.

Die hier in Kürze dargelegte Anschauung, die sich vornehmlich auf die schon genannten Arbeiten von Cholodny, Went und Boysen-Jensen stützt, setzt natürlich voraus, daß die Wachstumsveränderungen, die zu den tropistischen Krümmungen führen, lediglich durch die ungleiche Verteilung der auch normal produzierten Wuchsstoffe bedingt sind. Durch die jüngsten Untersuchungen von Beyer<sup>32</sup> über die Reizleitung bei Geo-, Photo- und Traumatropismus ist aber diese Voraussetzung wieder ernstlich in Frage gestellt worden. Seine Versuche führten ihn vielmehr zu dem Ergebnis, daß die Reizleitung sowohl auf Vorder- als Hinterseite der Keimlinge vor sich gehen kann und daß "in quantitativer Hinsicht die vom Standpunkte der Wuchshypothese aus zu erwartende Parallelität zwischen Regeneration des Wuchsstoffes und der phototropischen Reaktionsfähigkeit bei dekapitierten Pflanzen nicht vorhanden ist". Damit wäre wieder die Starksche Vorstellung von der Existenz besonderer "Tropohormone" erwiesen. Wie man sieht, ist also derzeit auch in Grundfragen noch keine Einigung erzielt und selbst die bestechendsten Hypothesen ruhen noch auf schwachen Fundamenten. Der verfügbare Raum verbietet ein näheres Eingehen auf die vorliegenden Arbeiten und drängt die kritische Betrachtung zurück\*, doch soll wenigstens hervorgehoben sein, daß selbst noch manche Voraussetzungen, die stillschweigend gemacht zu werden pflegen, bisher noch nicht ernstlich auf ihre Gültigkeit geprüft wurden, so die Frage, ob die Wuchsstoffe tatsächlich nach unten geleitet werden oder vielleicht doch nur indirekt als Regulatoren des Nährstoffstromes in Betracht kommen, von dem

 $<sup>{}^*</sup>$  Ich verweise auf den diesbezüglichen Sammelbericht von A. Pisek im nächsten Heft.

das Wachstum abhängt (Söding 1923). Eine weitere Frage, die der Klärung bedarf, ist die nach der Beziehung zwischen Wuchsstoffen und ähnlichen, nur aus ihrer physiologischen Wirkung erkannten Substanzen, wie insbesondere den sogenannten "Wund- und Teilungshormonen" und den "Erregungssubstanzen". Sie teilen miteinander manche Eigenschaft, wie Thermostabilität, Nichtspezifität und vielleicht auch die Fähigkeit feine Filter zu passieren. Wehnelt<sup>53</sup>, der die Haberlandtschen Wundhormone einer erneuten Untersuchung unterzog, weist aber doch auf manche Unterschiede gegenüber den Wuchsstoffen hin und bezweifelt auch mit Recht ihren Hormoncharakter. Auch die von Ricca (1916) bei Mimosen entdeckten (Erregungsstoffe) scheinen keine Spezifität aufzuweisen. Bei den sensitiven Mimosoideen (Mimosa pudica, M. Spegazzinii, Neptunia) sind die art- und gattungsfremden Extrakte ebenso wirksam wie die eigenen. Ja auch ein Extrakt von Gleditschia, Robinia u. a. erwies sich als gut wirksam (Umrath<sup>46</sup>).

Allmählich scheint im Kampfe der Meinungen um die Blaauwsche Tropismentheorie eine Klärung einzutreten. Dillewijns ausgezeichnete Arbeit\*<sup>11</sup> schienen ihr eine feste Stütze zu geben, eingehende quantitative Untersuchungen von Beyer², Pisek³0 und Went⁵⁴ zeigten indessen Unstimmigkeiten zwischen dem theoriegemäß zu Erwartendem und den tatsächlich beobachteten Ergebnissen auf, die hier nicht näher auseinandergesetzt werden können. Und doch scheint es mir, wie ich schon an anderer Stelle betonte, richtiger, die Blaauwsche Theorie der nun gewonnenen Einsicht entsprechend zu modifizieren als sie glattweg abzulehnen. Es ist übrigens sehr bemerkenswert, daß Boysen-Jensen⁴ ihre Gültigkeit für die sogenannte I. positive Krümmung für wahrscheinlich hält.

Auch die geotropischen Untersuchungen von Ulr. Weber<sup>52</sup> an halbierten Koleoptilen ließen sich mit Blaauws Vorstellungen in guten Einklang bringen, insofern als sich eine Unabhängigkeit der Wachstumsreaktionen von Ober- und Unterseite der Koleoptilen nachweisen ließ.

Der beschränkte Raum verbietet es leider, so schwierigen Problemen die ihnen gebührende Würdigung zuteil werden zu lassen. Das gilt insbesondere auch für den Plagiogeotropismus (v. Ubisch<sup>44</sup>, Zimmermann<sup>57</sup>) und die Windebewegungen. Was den ersteren betrifft, so steht jedenfalls fest, daß dabei die hemmende Wirkung der Längskraft eine ausschlaggebende Rolle spielt. Auch die normale Schwere äußert bereits, wenn sie in der Richtung der Wurzelachse angreift, eine deutlich hemmende Wirkung, während die invers angreifende Längskraft keine Wachstumsbeschleunigung auslöst, wie man erwarten könnte (Coelingh<sup>10</sup>). An das Studium der Windebewegungen, um das sich in letzter Zeit Gradmann<sup>16–20</sup> und Rawitscher<sup>33</sup>, <sup>34</sup> verdient gemacht haben, knüpft

<sup>\*</sup> Vgl. Ref. dieser Zeitschr., 77. Bd. (1928), S. 69.

sich eine lebhafte Kontroverse, die im Wesentlichen eine einheitliche Auffassung anzubahnen scheint. Gradmann hält wohl an seiner Krümmungstheorie fest, räumt aber ein, daß Überkrümmungen der Windesprosse auch durch Autotropismus hervorgerufen werden können, wodurch die Kreisbewegungen am Klinostaten ihre Erklärung finden, während Rawitscher zeigt, "daß die Kreisbewegungen der Windepflanzen aus inneren Gründen erfolgen können". Die Existenz des Baranetzkischen Lateralgeotropismus ist jedenfalls recht fraglich geworden (Gradmann<sup>20</sup>).

Rawitscher<sup>32</sup> unterwarf auch das so oft studierte Nicken der Mohnknospen einer erneuten Untersuchung und erkannte in ihm "eine von direkten äußeren Reizen unabhängige Entfaltungsbewegung", wobei das verstärkte Wachstum an die jeweilige Dorsalseite gebunden ist: die Schwerkraft bestimmt nur die Lage der Dorsiventralebene. Wie in manchen anderen Fragen ist auch hier wieder Wiesners wenig beachtete Auffassung zu Ehren gekommen. Bei den Nutationsbewegungen von Blüten- und Fruchtstielen (Tussilago, Geum rivale, Oxalis acetosella) beobachtete Frl. Zollikofer<sup>58</sup> einen beachtenswerten Zusammenhang zwischen Stärkespeicherung und Einkrümmung; die Reservestärke des Rindenparenchyms nimmt dabei mit der Einkrümmung zu, während der Krümmungsrückgang mit einer Abnahme der Reservestärke verbunden ist. Die "Statolithenstärke" bleibt dagegen immer erhalten. Es ist sehr bemerkenswert, daß die Verfasserin Bedenken trägt, diese Krümmungen für rein geotropisch bedingt zu halten. Sehr interessante Gedanken über die Beziehungen zwischen Geotropismus und Dorsiventralität äußerte IRMG. STOLLEY<sup>41</sup> anläßlich ihrer Untersuchungen über die Bewegungsursachen einiger Blütenstiele (Cyclamen, Narcissus, Tussilago, Oxalis). Autonomer Natur sind die auffälligen Nutationen an jungen Kieferntrieben (Gates<sup>14</sup>). Die Zirkumnutation der Keimlinge kommt nach Gradmann<sup>19</sup> nach dem Prinzip der Überkrümmung zustande, indem sich kleinste Abweichungen aus der Gleichgewichtslage, die durch Licht, Schwerkraft oder auch spontan bedingt sein können, unter Umständen dauernd fortsetzen und zu ausgiebigen Krümmungsbewegungen steigern.

## III. Nyktinastie, Seismonastie

Die Hypothese von Rose Stoppel, der zufolge die Periodizität der Schlafbewegungen auf einen rhythmisch wechselnden Außenfaktor zurückzuführen wäre, ist noch immer lebhaft umstritten. Stoppel selbst hat zuletzt (1926) den Nachweis geführt, daß in geschlossenen Räumen die Leitfähigkeit der Atmosphäre einer Tagesperiodizität unterliegt, daß diese aber nicht die Ursache der rhythmischen Vorgänge in der Pflanze sein könne, wenngleich dafür ein luftelektrischer Faktor in Betracht käme. Während sich Körnicke<sup>26</sup> und insbesondere Fehse<sup>12</sup> dieser Auffassung anschließen, wenden sich Sperlich (1922) und Irmgard Walde<sup>50</sup>

dagegen. Walde, der wertvolle Beobachtungen über die Abhängigkeit des Bewegungsrhythmus vom Substrat und dessen Beziehung zur Wasserversorgung zu danken sind, kann sich von einer gesetzmäßigen zeitlichen Fixierung des Rhythmus nicht überzeugen und hält ihn für autonom. Fehse dagegen, dem eine Beziehung zwischen elektro- und nyktinastischen Bewegungen erwiesen scheint, konnte den entscheidenden Nachweis führen, daß die letzteren bei Umhüllung der Pflanze mit gut leitendem Material (Faraday-Käfig) sistiert wird. Der maßgebende Faktor soll im elektrischen Feld der Erde zu suchen sein, das ansehnliche tagesperiodische Schwankungen aufweist. Freilich ist die experimentelle Basis für so weitgehende Schlüsse vielleicht zu schmal. Kleinhoonte<sup>25</sup> konnte denn auch bei ihren eingehenden Untersuchungen an Canavalia-Blättern diese Auffassung durchaus nicht bestätigen; die Schlafbewegungen scheinen ihr vielmehr autonomer Natur, aber stark vom Lichte beeinflußt zu sein.

UMRATH<sup>47</sup> hat mit verbesserter Methode seine Untersuchungen über die Erregungsleitungen bei Sensitiven fortgesetzt. Diese wird von typischen elektrischen Negativitätswellen begleitet, deren Verlauf bei Mimosa, Neptunia und Biophytum verfolgt wird. Sehr auffallend ist der erneute Nachweis der Existenz verschieden rasch leitender Systeme. Die rasche Leitung ist bei Mimosen nur durch mechanische Reize und durch Anbrennen zu erzielen. Ball¹ beobachtete unter Umständen eine Reizleitungsgeschwindigkeit von 100 bis 200 cm/Sek. Damit findet eine alte Angabe des Referenten (1908), die bisher ganz isoliert stand, ihre Bestätigung. Die Aufdeckung verschiedener Leitungsgeschwindigkeiten läßt auch einen Schluß auf die Wege der Reiztransmission zu. Die Entrindungsversuche von Ricca und dem Referenten haben gezeigt, daß wenigstens im Stamm die Kontinuität der Haberlandtschen "reizleitenden Gewebe" für die Reiztransmission nicht erforderlich ist. Nach Umrath<sup>47</sup> soll sie in Elementen der Markkrone vor sich gehen. Ball<sup>1</sup> unterscheidet verschiedene Leitungsbahnen, denen verschiedene Geschwindigkeiten entsprechen: 1. "norm. conduction" durch Transport eines Reizstoffes in den Gefäßen (Max. 52 cm/min.); 2. "rapid conduction" im lebenden Markgewebe und ihr ähnlich die "high speed conduction" Snows, die im Phloem vor sich gehen soll. Endlich hat Umrath<sup>48</sup> das "Refraktärstadium" bei Mimosen (vgl. LINSBAUER 1923) und Berberis-Filamenten im Vergleiche mit tierischen Objekten untersucht und ist zur prinzipiell wichtigen Unterscheidung zwischen "autogenen" und "induzierten" Refraktärstadien gelangt, wobei im ersten Fall das erregte System erst eine Wiederherstellung erfahren muß, ehe die Möglichkeit einer nachfolgenden Erregung gegeben ist, während die letzteren durch Hemmungsvorgänge bedingt werden. Die Erregbarkeit der Gelenke, die auch bei Wasserverlust noch in hohem Maße erhalten bleibt, scheint nach Koke-TSU<sup>27</sup> mit dissimilatorischen Prozessen in Beziehung zu stehen.

#### Literaturnachweis

- <sup>1</sup> Ball M. G. New Phytologist, 26, S. 148, 1927.
- <sup>2</sup> Beyer A. Planta, 5, S. 478, 1928.
- <sup>3</sup> — Zeitschr. f. Bot., 20, S. 321, 1928.
- <sup>4</sup> Boysen-Jensen P., Planta, 5, S. 464, 1928.
- <sup>5</sup> Brauner L. Ergebn. d. Biolog., 2, S. 95, 1927.
- 6 — Jahrb. f. wiss. Bot., 66, S. 381, 1927 und 68, S. 711, 1928.
- <sup>7</sup> Brünning E. Planta, 5, S. 635, 1928.
- <sup>8</sup> Cholodny N. Biolog. Zentralbl., 47, S. 604, 1927.
- <sup>9</sup> — Planta, 6, S. 118, 1928.
- <sup>10</sup> Coelingh W. M. Proc. k. Akad. Wetensch., Amsterdam, 30, S. 930, comm. 1927.
- <sup>11</sup> Dillewijn C., van. Proefschrift, Amsterdam 1927.
- <sup>12</sup> Fehse F. Planta, 3, S. 92, 1927.
- <sup>13</sup> Fitting H. Jahrb. f. wiss. Bot., 67, S. 427, 1927.
- <sup>14</sup> Gates C. Bot. Gaz., 85, S. 451, 1928.
- <sup>15</sup> Gorter Ch. J. Proc. k. Akad. Wetensch. Amsterdam, 30, S. 728, comm. 1927.
- <sup>16</sup> Gradmann H. Jahrb. f. wiss. Bot., 66, S. 254, 1927.
- <sup>17</sup> Ebenda, **66**, S. 339, 1927.
- <sup>18</sup> — Naturwissensch., **15**, S. 345, 1927.
- <sup>19</sup> Berichte Deutsch. Bot. Ges., 46, S. 348, 1928.
- <sup>20</sup> — Jahrb. f. wiss. Bot., 68, S. 46, 1928.
- <sup>21</sup> Haberlandt G. Biolog. Zentralbl., 48, S. 443, 1928.
- <sup>22</sup> Janse J. M. Flora, 122, S. 29, 1927.
- <sup>23</sup> Ebenda, N. F., **23**, S. 219, 1928.
- <sup>24</sup> Keferstein M. H. Bot. Archiv., 20, S. 1, 1927.
- <sup>25</sup> Kleinhoonte A. Proefschrift, Utrecht (Delft), 1928.
- <sup>26</sup> Körnicke M. Ber. Deutsch. Bot. Ges., 45, S. 245, 1927.
- <sup>27</sup> Koketsu R. Bot. Mag., Tokyo, 41, S. 78, 1927.
- <sup>28</sup> Linsbauer K. Öst. Bot. Zeitschr., 76, S. 249, 1927.
- <sup>29</sup> Nielsen Niels, Planta, 6, S. 376, 1928.
- <sup>30</sup> Pisek A. Jahrb. f. wiss. Bot., 67, S. 960, 1928.
- <sup>31</sup> Protić G. Öst. Bot. Zeitschr., 77, S. 195, 1928.
- <sup>32</sup> Rawitscher F. Jahrb. f. wiss. Bot., 67, S. 737, 1927.
- 88 — Ber. Deutsch. Bot. Ges., 45, S. 646, 1928.
- <sup>34</sup> — Zeitschr. f. Bot., 20, S. 217, 1928 (Ref.).
- 35 Reimers H. Jahrb. f. wiss. Bot., 67, S. 242, 1928.
- <sup>36</sup> Schweickerdt H. Jahrb. f. wiss. Bot., 68, S. 79, 1928.
- <sup>37</sup> Speck I. Protoplasma, 1, S. 302, 1927.
- <sup>38</sup> Söding H. Zellstim. Forschung, 2, S. 381, 1927.
- <sup>39</sup> Stalberg Nils. Bot. Notiser, Lund, 1927.
- <sup>40</sup> Stark P. Ergebn. d. Biolog., 2, S. 1, 1927.
- 41 Stolley Irmg. Jahrb. f. wiss. Bot., 67, S. 52, 1927.
- 42 Strugger S. Sitzber. Akad. Wiss. Wien, math.-nat. Kl., I. Abt., 137, S. 143, 1928.
- <sup>43</sup> Tendeloo N. Proc. k. Akad. Wetensch., Amsterdam, 30, S. 756, comm. 1927.
- 44 Ubisch G. v. Jahrb. f. wiss. Bot., 66, S. 321, 1927.
- <sup>45</sup> — Biolog. Zentralbl., 48, S. 172, 1928.
- 46 Umrath K. Planta, 4, S. 812, 1927.
- 47 Ebenda, 5, S. 274, 1928.
- <sup>48</sup> — Zeitschr. f. Biolog., 87, S. 85, 1928.
- <sup>49</sup> Uyldert Ina. E. Proc. k. Akad. Wetensch., Amsterdam, 31, S. 59, comm. 1927.

- <sup>50</sup> Walde J. Jahrb. f. wiss. Bot., 66, S. 696, 1927.
- <sup>51</sup> Warner Th. Jahrb. f. wiss. Bot., 68, S. 431, 1928.
- <sup>52</sup> Weber Ulr. Ebenda, **66**, S. 35, 1927.
- 53 Wehnelt Br. Ebenda, 66, S. 773, 1927.
- <sup>54</sup> Went F. W. Proefschrift, Utrecht (Amsterdam), 1927.
- <sup>55</sup> Zimmermann W. Ergebn. d. Biolog., 2, S. 116, 1927.
- <sup>56</sup> — Naturwissensch., **15**, S. 889, 1927.
- <sup>57</sup> — Jahrb. f. wiss. Bot., **66**, S. 631, 1927.
- <sup>58</sup> Zollikofer Cl. Planta, 4, S. 98, 1927.
- <sup>59</sup> — Tabulae Biologicae, 4, S. 404, 1927.
- 60 Zeitschr. f. Bot., 20, S. 601, 1928 (Ref.).

## Besprechungen

Keller Paul. Pollenanalytische Uutersuchungen an Schweizer Mooren und ihre florengeschichtliche Deutung. (Veröffentlichungen des Geobotanischen Institutes Rübel, 5. Heft.) Bern (H. Huber), 1928, 8°, 163 S.

Verfasser hat 26 Moore, die sich auf das Schweizer Mittelland, die Voralpen und den Jura verteilen, pollenanalytisch untersucht. Die Abhandlung bringt nicht bloß die Details dieser Untersuchungen nach Fundorten getrennt, sondern auch eine Zusammenfassung unter dem Titel "Die postglazialen Vegetations- und Klimaänderungen", welche ein anschauliches Bild von unseren Kenntnissen der postglazialen Entwicklung der Schweizer Pflanzenwelt gibt und weiteren Kreisen der Pflanzengeographen sehr erwünscht sein wird. Der Verfasser berücksichtigt in diesem allgemeinen Teile naturgemäß auch die Ergebnisse anderer Schweizer Forscher (die 1927 erschienenen Arbeiten von Furrer und Gams konnten nicht mehr herangezogen werden), die Ergebnisse der Anthropologen und die pollenanalytischen Untersuchungen in Nachbargebieten (STARK, BERTSCH, RUOFF, RUDOLPH und FIRBAS). Sehr wertvoll ist die beigegebene Tabelle (S. 128), welche die postglaziale Waldgeschichte der Schweiz im Vergleiche mit der Waldgeschichte anderer europäischen Gebiete, mit den Klimaänderungen, mit der Chronologie der Kulturperioden usw. darstellt. R. Wettstein (Wien)

Novák Fr. A. Quelques remarques relatives au problème de la végétation sur les terrains serpentiniques. Preslia, vol. VI, 1928, S. 42—71.

Verfasser hat über das Problem der Serpentinpflanzen in Serbien und Böhmen eigene Erfahrungen gesammelt und will das Studium desselben durch Anstellung von Kulturversuchen vertiefen. In der vorliegenden Arbeit legt er die Ansichten dar, die er sich auf Grund der bisherigen Beobachtungen und eines gründlichen und kritischen Literaturstudiums gebildet hat und die von Lämmermayr (vgl. diese Zeitschrift, Bd. LXXVI, 1927, S. 155 u. 244, Bd. LXXVII, 1928, S. 233) in mehrfacher Hinsicht abweichen. Dieselben besagen: Es gibt tatsächlich Serpentintypen und Serpentinomorphosen, d. s. Pflanzen, deren Existenz und Entwicklung an ein serpentinisches oder magnesitisches Substrat gebunden sind; die Existenz der Serpentintypen, das Auftreten und die Erhaltung von Serpentinomorphosen sind bestimmt durch die chemische Zusammensetzung des Bodens, das heißt durch eine absolut hohe Menge von Magnesiumverbindungen, durch ein Verhältnis Mg: Ca größer als 1 (Vorhandensein von Mg-Ionen, denen nicht durch Ca-Ionen das Gleichgewicht gehalten wird), durch die Abwesenheit von Chlorverbindungen usw. Gegen 30 Arten und Varietäten, die Verfasser als Serpentinpflanzen betrachtet, werden von ihm genauer besprochen, eine Reihe anderer mutmaßlicher Serpentinpflanzen kurz genannt. Die überwiegende Mehrzahl der Serpentinpflanzen sind in den Balkanländern, besonders Albanien und Serbien, heimisch, nur wenige in Mitteleuropa. Für einige Arten, besonders für Asplenium adulterinum und A. cuneifolium, versucht Verfasser zu erklären, wieso dieselben (nach seiner Ansicht irrtümlich) auch für andere Substrate als Serpentin (gegebenenfalls auch Magnesit) angegeben worden sind. Den weiteren Untersuchungen des Verfassers kann man mit Interesse entgegensehen.

E. Janchen (Wien)

Rosenthaler Leopold. Grundzüge der chemischen Pflanzenuntersuchung. 3. Aufl. Berlin (J. Springer), 1928. 160 S. und 4 Abb. — RM 9,—.

Wie sehr eine präzise Anleitung zur Isolierung und Charakterisierung der wichtigsten Pflanzenstoffe Bedürfnis ist, zeigt am besten die Tatsache, daß Rosenthalers Büchlein nach wenigen Jahren bereits in Neuauflage erscheinen mußte. Die prächtige Neuauflage ist wieder wesentlich erweitert, die Kapitel Harze, Saponine und Enzyme total umgearbeitet, mikrochemische Verfahren sind weitgehend berücksichtigt

Das Buch enthält trotz seines geringen Umfanges sehr viel einführendes Material und durchwegs ausgelesene Methoden; es wird wohl jedem Anfänger in der Pflanzenanalyse ein unentbehrlicher Behelf werden.

GUSTAV KLEIN (Wien)

Rübel E. Ergebnisse der Internationalen pflanzengeographischen Exkursion durch Schweden und Norwegen 1925. (Veröffentl. des Geobotanischen Institutes Rübel in Zürich, 4). Bern (H. Huber), 1928. 8°. 259 S., mit Abb.

Die Institution der Internationalen pflanzengeographischen Exkursionen ist bekannt; ihr großer Wert liegt darin, daß sie den Pflanzengeographen Gelegenheit geben, auf Grund der gleichen Eindrücke wissenschaftliche Fragen zu behandeln. Der vorliegende Band enthält nicht nur Berichte über Reiseverlauf und die Tätigkeit der permanenten Kommissionen (S.1 bis 18), sondern eine Reihe wertvoller Abhandlungen, die an das während der Reise Beobachtete anknüpfen: RÜBEL E., Einige skandinavische Vegetationsprobleme. — MARKGRAF FR., Vergleich der Buchenassoziation in Norddeutschland und Schweden. — Gams H., Beitrag zur Kenntnis der Vegetation schwedischer Seen. — RYTZ W., Einige Beobachtungen an Uredineen. — Keller Boris und Emilie, Materialien zur ökologischen Anatomie von Betula und Pinquicula vulgaris. — Regel C., Die Cornus suecica-Assoziationen von Nordeuropa. — Dokturowski W., Die Sukzession der Pflanzenassoziationen in den russischen Torfmooren. - Vierhapper Fr., Vergleichende Betrachtungen über die Pflanzendecke Skandinaviens und der Ostalpen. — Allorge P., Sur l'amplitude éco-sociologique de quelques espèces atlantiques de Norvège. — Frey E., Bemerkungen über die Flechtenvegetation Skandinaviens, verglichen mit derjenigen der Alpen. R. Wettstein (Wien)

Ulbrich Eberh. Die Botanische Abteilung im Heimatmuseum. Aus: Heimatmuseen, Wesen und Gestaltung. Berlin-Lichterfelde (Hugo Bermühler), 1928. 44 S., 2 Abb.

Wohl durchdachte Zusammenstellung aller in Betracht kommenden Gesichtspunkte. Der reichhaltige Stoff ist nach folgenden Gruppen gegliedert: 1. Die heimische Pflanze in der Kultur; 2. in der Natur; 3. unter dem Schutz des Menschen. H. Lohwag (Wien)

# Akademien, Botanische Gesellschaften, Vereine, Kongresse usw.

### Akademie der Wissenschaften in Wien

Sitzung der math.-naturw. Klasse vom 5. Juli 1928

Zur Drucklegung eingereichte Arbeiten:

1. "Zur Chemie der höheren Pilze, XIX. Mitteilung. Über *Polyporus* pinicola Fr." von Emerich Hartmann und Julius Zellner.

2. "Zur Chemie der höheren Pilze, XX. Mitteilung. Über Omphalia Campanella, Marasmius Scorodonius, Boletus cavipes und Calocera viscosa" von Norbert Fröschl und Julius Zellner.

3. "Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie, XXI. Mitteilung Zur Chemie milehsaftführender Pflanzen, 4." von Julius Zellner.

#### Sitzung der math.-naturw. Klasse vom 12. Juli 1928.

Zur Drucklegung eingereichte Arbeiten:

- 1. "Über den Einfluß des Substrates und einiger anderer Faktoren auf Leuchten und Wachstum von  $Mycelium\ x$  und  $Agaricus\ melleus$ " von Friedrich Bothe.
- 2. "Über sichtbare Veränderungen am lebenden Protoplasten, hervorgerufen durch Salze" von Karl Höfler.
- 3. "Beiträge zur Kenntnis der Gattung Cardamine mit besonderer Berücksichtigung der Hybridenfrage in der Sektion Dentaria" von Walter Leopold.
- 4. "Über die Symmetrieverhältnisse der Rispen von Paulownia Rehderiana Hand.-Maz." von Rudolf Wagner.

# Botanische Sammlungen, Museen, Institute usw. Neuere Exsikkatenwerke

SAVICZ L. I. und SAVICZ V. P., Bryotheca Rossica, regionibus confinibus completa. Edidit Hortus Botanicus Principalis Reip. Rossicae. Decas IV. 1928.

VERDOORN FR. Bryophyta Arduennae exsiccata. Decas III. Utrecht, 1928.

## Personalnachrichten

Hofrat Prof. Dr. Hans Molisch (Wien) hat eine längere Reise nach Indien angetreten, um im Bose-Forschungsinstitut in Kalkutta wissenschaftlich zu arbeiten.

Professor Dr. Adolf Pascher (Prag) wurde zum ordentlichen Professor für systematische Botanik ernannt. (Richtigstellung zu Nr. 4 des Jahrg. 1928.)

Dr. Robert Jaretzky hat sich an der Universität Kiel für Botanik habilitiert.

Gestorben: Romualdo Gonzalez-Fragoso (Madrid), Mykologe, am 3. Juni 1928 im Alter von 66 Jahren; Professor Dr. Gunnar Andersson (Djursholm bei Stockholm) am 15. August 1928; Professor Dr. Julius Röll in Aue (Erzgebirge, Sachsen) am 21. November 1928 im 83. Lebensjahre; Professor Dr. Ing. Emanuel Gross (Landwirtschaftliche Abteilung in Tetschen-Liebwerd der Deutschen Technischen Hochschule Prag) am 7. Dezember 1928 im 60. Lebensjahre; Sir William Turner Thiselton-Dyer, ehemaliger Direktor des R. Botanic Gardens Kew, am 23. Dezember 1928 im 86. Lebensjahr.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Erwin Janchen, Wien III, Ungargasse 71. — Herausgeber: Prof. Dr. Richard Wettstein, Wien III, Rennweg 14. — Eigentümer und Verleger: Julius Springer, Wien I, Schottengasse 4. — Manzsche Buchdruckerei, Wien IX.

## Biologische Studienbücher

Herausgegeben von

Professor Dr. Walther Schoenichen-Berlin

Die neuesten Bände:

Band VI: Biologie der Früchte und Samen (Karpobiologie). Von Prof. Dr. E. Ulbrich, Kustos am Botanischen Museum der Universität Berlin-Dahlem. Mit 51 Abbildungen. VIII, 230 Seiten. 1928. RM 12,—, gebunden RM 13,20

Inhaltsübersicht: Allgemeiner Teil. Begriffsbestimmung. — Die Bedingungen der Bildung von Frucht und Samen. — Die wesentlichen Bestandteile der Frucht. — Die Entwicklungsperioden der Früchte. — Die Faktoren der Verbreitung. — Die Wirksamkeit der Verbreitungseinrichtungen (Beobachtungen über Neubesiedlung pflanzenfrei gewordenen Bodens). — Die Bedeutung der Verbreitungsmittel für die Pflanzensoziologie und Pflanzengeographie. Grenzen der Verbreitung. — Pflanzenwanderungen und Wanderstraßen. — Der Mensch als Verbreiter von Früchten und Samen. — Spezieller Teil. Selbstverbreitung (Autochorie). — Fremdverbreitung (Allochorie). — Verbreitung durch Wasser (Hydatochorie). — Verbreitung durch den Wind (Anemochorie). — Literatur. — Namen- und Sachverzeichnis.

Band VII: **Pflanzensoziologie.** Grundzüge der Vegetationskunde. Von Dozent Dr. J. Braun-Blanquet, Montpellier. Mit 168 Abbildungen. X, 330 Seiten. 1928. RM 18,—, gebunden RM 19,40

Inhaltsübersicht: Einleitung. — Die Grundlagen des pflanzlichen Zusammenlebens. — Die Pflanzengesellschaften und ihre Untersuchung: Das Gefüge der Pflanzengesellschaften. — Gesellschaftshaushalt (Synökologie). — Gesellschaftsentwicklung (Syngenetik). — Gesellschaftsverbreitung (Synchorologie). — Einteilung und Anordnung der Pflanzengesellschaften (Gesellschaftssystematik). — Verzeichnis der Pflanzennamen und -Gesellschaften.

Band VIII: Paläontologisches Praktikum. Von Dr. phil. O. Seitz, Bezirksgeologe, und Dr. phil. W. Gothan, Kustos und Professor an der Geologischen Landesanstalt, a. o. Professor an der Technischen Hochschule, Honorarprofessor an der Universität Berlin. Mit 48 Abbildungen. IV, 173 Seiten. 1928.

Inhaltsübersicht: Einleitung. — Tierische Fossilien; Aufgaben der Paläontologie. Morphologie und Stratigraphie. Phylogenie und Biostratigraphie. Paläobiologie. Paläogeographie. Ontogenie. Geschiebeforschung. — Fossilisation. Vorgänge während der Einbettung. Vorgänge nach der Einbettung. Tierischen im Gelände. Das Sammeln. Ausrüstung. — Arbeiten im Laboratorium. Präparationsmethoden. Das Abbilden von Fossilien. Das Nachbilden von Fossilien. Die Ordnung in der Sammlung. Die wissenschaftliche Untersuchung. Die Präparation von Tierresten-der einzelnen Stämme bzw. Klassen. — Pflanzliche Fossilien: Fossilisation. Vorgänge während der Einbettung. Vorgänge nach der Einbettung. — Sammel- und Präparationsarbeiten. Arbeiten im Gelände. Sammeln von Pflanzenabdrücken. Präparation der Abdrücke im Laboratorium. "Rohe" Präparation Präparation zur mikroskopischen Untersuchung. — Geologisch-paläontologische Untersuchung von Torfmooren. — Präparation von fossilen Diatomeen (Bacillarien, Kieselalgen). — Sachverzeichnis.

Band IX: Einführung in die Biologie der Süßwasserseen. Von Dr. Fr. Lenz, Hydrobiologische Anstalt der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft in Plön (Holstein). Mit 104 Abbildungen. VIII, 221 Seiten. 1928. RM 12,80, gebunden RM 14,—

Inhaltsübersicht: I. Der Süßwassersee als Lebensraum (Physiographie des Sees). — II. Die Besiedlung des Binnensees. — III. Das Gesamtleben im See. — IV. Die Seetypen. — Literatur. — Namen- und Sachverzeichnis.

## Symbolae sinicae

Botanische Ergebnisse der Expedition der Akademie der Wissenschaften in Wien nach Südwest-China 1914/1918

Unter Mitarbeit von

Viktor F. Brotherus, Heinrich Handel-Mazzetti, Theodor Herzog, Karl Keissler, Heinrich Lohwag, William E. Nicholson, Siegfried Stockmayer, Frans Verdoorn, Alexander Zahlbruckner und anderen Fachmännern

Herausgegeben von

#### Heinrich Handel-Mazzetti

In sieben Teilen Mit 30 Tafeln. Gesamtumfang etwa 120 Bogen

Im Februar 1929 erscheinen;

IV. Teil: Musci

Von

Viktor F. Brotherus Mit 5 Tafeln. 152 Seiten. RM 28,80, S 48,-

VI. Teil: Pteridophyta

Von

Heinrich Handel-Mazzetti Mit 2 Tafeln. 55 Seiten

Übersicht über die später erscheinenden Bände:

Teil I: Algae Von Siegfried Stockmayer, Wien

Teil II: Fungi

Von Heinrich Lohwag, Wien und Karl Keissler, Wien

Teil III: Lichenes

Von Alexander Zahlbruckner, Wien

Teil V: Hepaticae

Von William E. Nicholson, Lewes, Frans Verdoorn, Utrecht und Theodor Herzog, Jena

> Teil VII: Anthophyta Von Heinrich Handel-Mazzetti, Wien

Das gesamte Werk wird bis Ende 1931 vorliegen. Die sieben Teile werden jeweils nach Fertigstellung zur Ausgabe gelangen.